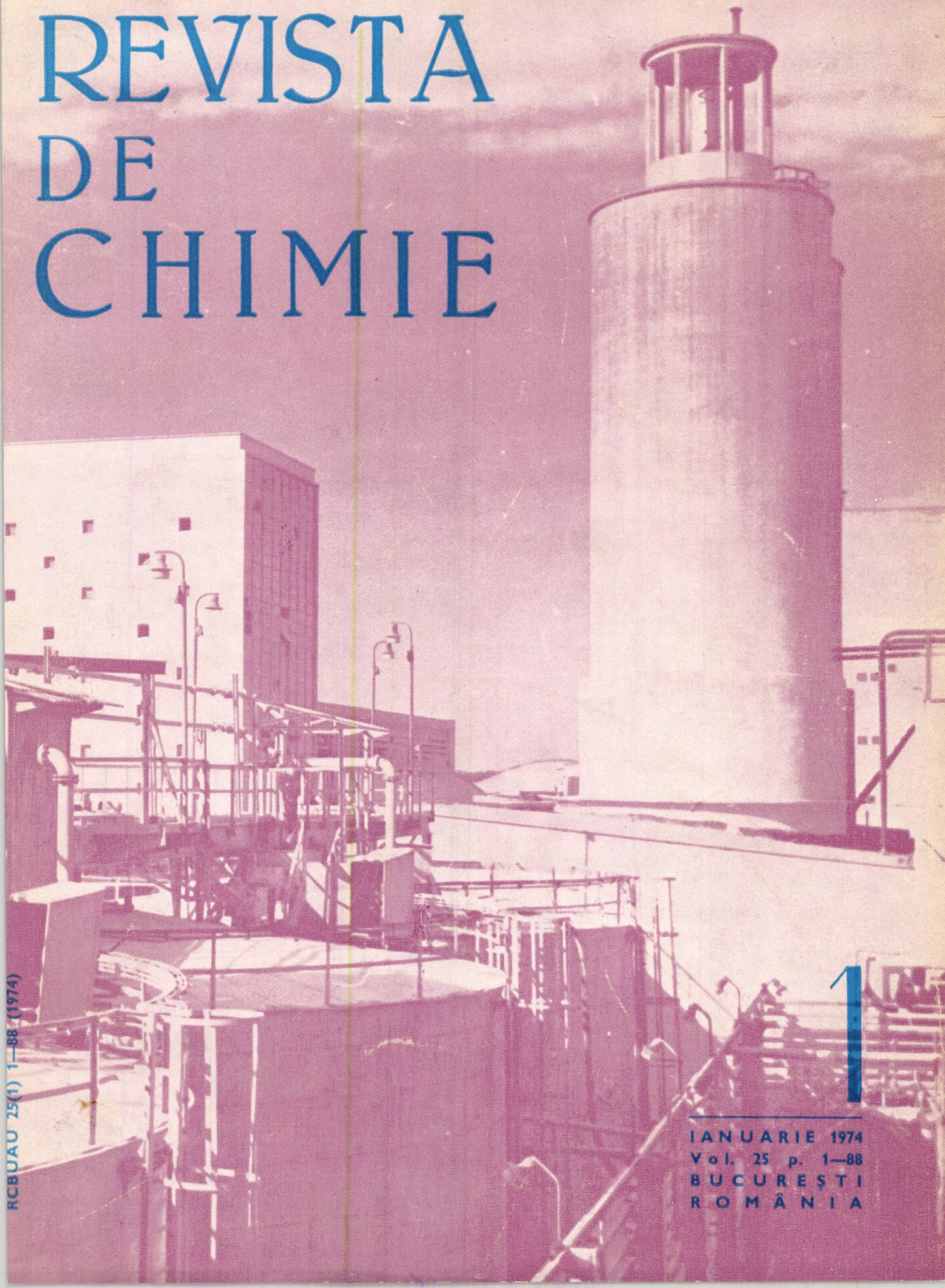
= 14446

REVISTA DE CHIMIE



1

IANUARIE 1974
Vol. 25 p. 1—88
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

RCBUAU 25(1) 1—88 (1974)

COMBINATUL
DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%.
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAȚIA 95,5 – 98,5%

TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I. 16–48–0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O)
II. 23–23–0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
III. 13–26–13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

CENTRALA DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE – CRAIOVA

Nr. 1
IANUARIE
VOL. 25
1974

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL,
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREŞTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES 1883

Cuprins

M. FLORESCU	1—7	Modelarea matematică instrument important al ingineriei chimice pentru optimizarea proceselor tehnologice
Z. COJOCARU, E. CHINDRIŞ şi C. NISTOR	9—11	Cercetări în seria unor eterocicli pentagonali cu azot. VI. Asupra reactivităţii unor 2-R-5-clor (iod)-metil -1,3,4-oxadiazoli
I. NEAMŢIU şi R. VÎLCEANU	12	Contribuţii la chimia acenaftenului. III. Nitrarea acidului 1-acenaftenfosfonic
A. BELEA, M. BEGHECEAN, H. OLEINEK, S. ŞERBAN	13—16	Un nou procedeu pentru sinteza metacrilatului de metil. II. Sinteza metacrilatului de metil din metacrilonitril
S. SÎRBU, R. FRANCHY, H. HENNING	17—20	Balanţă cu compensare automată pentru determinarea susceptibilităţii magnetice
C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, ŞT. RITTER, I. NIŢU	21—25	Testarea varului utilizat în industria chimică
V. JUMANCA	27—29	Procedeu de separare rapidă şi avansată a unor componenţi volatili din amestecuri lichide diluate. Consideraţii teoretice.
M. L. URSESCU şi R. Z. TUDOSE	31—40	Transferul de căldură la lichide în fierbere
R. VÎLCU şi B. COMAN	41—42	Termoregulator cu traductor termorezistiv
L. STOIAN	43—45	Unele teorii privind coroziunea subsarcină a oţelurilor inoxidabile
D. HARTUNG, J. WENDENBURG, L. WENDENBURG	46—50	Planificare în învăţămînt şi necesarul de cadre cu pregătire universitară în R.F. Germania
C. NICHITUŞ	51—56	Cercetarea ştiinţifică în paza contra incendiilor

CHIMIE ANALITICĂ

AL. DUCA şi FL. MATEI	57—60	Separarea Zn^{2+} de Co^{2+} pe schimbătorii de ioni AT-1 (sintetizaţi în ţară)
L. DARADICS	60—62	Determinarea alchilfosfaţilor şi alchilpolietoxi-fosfaţilor prin titrare cu substanţe cationactive folosind ca mediu de reacţie două faze, apă—cloroform
K. DOERING	63—66	Dozarea bariului din sticle prin termometrie directă
A. MEGHEA, C. AMBRUŞ, N. DEMIAN	67—68	Determinarea amidelor cu catena saturată în prezenţa nitrililor, acizilor şi a sărurilor de amoniu corespunzătoare
L. ANTONESCU şi G. KALMUŢCHI	68—70	Analiza termică a unor oxalaţi complecşi ai Mo (V)
T. GOINA şi G. SUCIU	70—72	Determinarea amperometrică a sulfitului din gelatinele fotografice

CRONICĂ
8, 26, 40

125 de ani de la moartea lui J. Berzeluis, 30

Ing. Ştefan Lupan 1910—1973, 73

PROGRESE ÎN CHIMIE
74

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
77

DOCUMENTARE
83

RECENZII
56

CONTENTS

M. FLORESCU

The Mathematical Modelling as an Important Instrument of Chemical Engineering for Optimizing the Technological Processes 1

Z. COJOCARU, E. CHINDRIŞ, C. NISTOR

Serial Research concerning Some Pentagonal N Heterocycles. VI. The Reactivity of Some 2-R-5-Chlorine (Iodine)-Methyl-1,3,4-Oxadiazols 9

I. NEAMŢIU, R. VÎLCEANU

Contributions to Acenaphtene Chemistry. III. The Nitration of the 1-Acenaphtenephonsphonic Acid 12

A. BELEA, M. BEGHECEAN, H. OLEINEK, S. SERBAN

A New Technique for the Synthesis of Methyl Metacrylate. II. The Synthesis of Methyl Metacrylate from Metacrylonitrile 13

S. SÎRBU, R. FRANCHY, H. HENNING

A Balance with Automatic Compensation for Determining the Magnetic Susceptibility 17

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, ST. RITTER, I. NIŢU

The Testing of Lime Used in the Chemical Industry 21

V. JUMANCA

A Technique for the Rapid and Advanced Separation of Some Volatile Components from Diluted Liquid Mixtures. Theoretical Considerations 27

M. L. URSESCU, R. Z. TUDOSE

The Heat Transfer in Boiling Liquids 31

R. VÎLCU, B. COMAN

A Thermoregulator with Thermoresistive Transducer 41

L. STOIAN

Some Theories Concerning the Corrosion under Charge of Stainless Steels 43

D. HARTUNG, J. WENDENBURG, F. L. WENDENBURG

Planning in the field of Education and the Needs in University-Trained Personnel in the Federal Republic of Germany.. 46

C. NICHITUŞ

Scientific Research concerning the Fire Watch 51

M. Florescu: **The Mathematical Modelling as an Important Instrument of Chemical Engineering for Optimizing the Technological Processes**

The operational research plays an important role in guiding the modern chemical engineering activity in which the adoption of the decisions involves such stages as the mathematical modelling of the chemical processes and unitary operations, the choice and formulation of the efficiency criterion as well as its optimizing. The combination of the physical and analytical modelling allowed to work out some complex mathematical models for chemical reactors, and mass-, heat- and moment transfer equipment. The organization of data banks necessary for performing the technical and economic calculus facilitates the practical utilization of mathematical models.
The ample programme systems for simulating and dimensioning the installations with complex schemes allow to study a large number of conception variants during all their achievement stages, to analyse the existing installations in order to increase their economic efficiency, to reduce the cycle of the introduction into production of the new technologies and to optimize the solutions.
The up-to-date mathematical modelling methods, the optimizing theory and the mathematical programgramming strategies allow to introduce some new approaches in dimensioning the built surfaces and volumes of the industrial units for the benefit of a maximum use of the field, the optimum utilization of raw material and human resources as well as of the financial means for obtaining some highly efficient installations and aggregates.
The chemical industry of the Socialist Republic of Romania has obtained important achievements in the field of the mathematical modelling of chemical processes and of unitary operations in the chemical industry by creating programme libraries necessary to the designing activity of technological processes, industrial constructions and afferent installations.
The mathematical modelling as an important instrument in optimizing the processes of chemical technology will play an ever increasing role within the framework of the recently founded Calculus Center of chemical industry, of the research and designing institutes and within the framework of industrial centrals and groups, in order to ensure a high efficiency and economic competitiveness of the Romanian chemical industry.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 1
D.C. 66.001.57

Z. Cojocaru, E. Chindriş, C. Nistor: **Serial Research concerning Some Pentagonal N Heterocycles. VI. The Reactivity of Some 2-R-5-Chlorine (Iodine)-Methyl 1,3,4-Oxadiazols**

The behaviour of some 2-R-5-chlorine (iodine) methyl-1,3,4-oxadiazols in the reactions with sodium benzoate, secondary cyclical amines (morpholine, piperidine), urotropine and in the Sommelet reaction has been studied.
The negative results in the Sommelet reactions confirm also in the series of 1,3,4-oxadiazol the fact that this cannot be applied when the halomethyl grouping is connected with a carbon atom situated between two heteroatoms.
In the other reactions, the chlorine (iodine) atom presents an appropriate mobility and reactivity.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 9
D.C. 547.556.5

A. Belea, M. Begheceanu, H. Oleinek, S. Şerban: **A New Technique for the Synthesis of Methyl Metacrylate. II. The Synthesis of Methyl Metacrylate from Metacrylonitrile**

The synthesis of methyl metacrylate by amidation and hydrolysis of metacrylonitrile followed by the alcohol has been studied.
The laboratory studies led to the working out of a synthesis technological scheme experimented on a metallic installation.
Finally, methyl metacrylate at a concentration of at least 98% is obtained.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 13
D.C. 547.391 3'211

C. Calistru, C. Leonte, L. Ifrim, St. Ritter, I. Niţu: **The Testing of Lime Used in the Chemical Industry**

The necessity of a rigorous estimation of lime quality led to the working out of testing methods concerning its behaviour in the caustification processes of Na_2CO_3 solutions and decomposition processes of NH_4Cl.
Experimental installations have been devised to this end and the methods allowing to make such an estimation have been worked out. There has been determined following the methods pointed out the activity of lime as against Na_2CO_3 and NH_4Cl under the conditions in which the temperature and the calcination duration of $CaCO_3$, have been modified.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 21
D.C. 543.06:666.92

V. Jumanca: **A Technique for the Rapid and Advanced Separation of Some Volatile Components from Diluted Liquid Mixtures. Theoretical Considerations**

The results are given of theoretical research concerning the separation technique of some components from liquid mixtures by superheating-expanding-condensation worked out and applied on industrial scale at the Synthetic Yarn Works from Săvineşti.
The paper comprises the conclusions concerning the thermodynamic and kinetic processes on which the separation is based and some relations established such as: the separation equation, the separation speed of the volatile component at expanding, the quantity of heavy volatile product separated on the concentration line at successive expandings.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 27
D.C. 66.066.4

ANALYTICAL CHEMISTRY

AL. DUCA, FL. MATEI

The Separation of Zn^{2+} from Co^{2+} on AT-1 Ion Exchangers (Synthesized in Romania) 57

L. DARADICS

The Determination of Alkylphosphates and Alkylpolyetoxiphosphates by Titration with Cationactive Substances by Using as Reaction Medium two Phases, Water-Chlorophorm 60

K. DOERING

Determination of Barium in the Bottles by Direct Thermometry 63

A. MEGHEA, C. AMBRUȘ, N. DEMIAN

Determination of Amides with Saturated Chain in the Presence of Nitriles, Acids and the Corresponding Ammonium Salts 67

L. ANTONESCU, G. KALMUȚCHI

The Thermic Analysis of Some Complex Mo Oxalates (V)..... 68

T. GOINA, G. SUCIU

The Amperometric Determination of Sulphite in Photographic Gels.... 70

R. Vîlcu, B. Coman: **A Thermoregulator with Theormoresistive Transducer.**

The description is given of the construction and way of working of a precision thermoregulator used in the calorimetric installation by means of which the caloric capacity of some non polar liquids in vapour phase has been determined.
The detecting element is represented by a thermoresistive transducer made of copper or platinum wire. The device has wide application possibilities in controlling the temperatures during most varied physical and chemical processes.
The temperature interval controlled with an accuracy of 0.01—0.03° is comprised between —20 and 200°.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 41
D.C. 536.6

A. Meghea, C. Ambruș, N. Demian: **Determination of Amides with Saturated Chain in the Presence of Nitriles, Acids, and Corresponding Ammonium Salts**

The influence of the length of amide chain on the absorption intensity in the UV spectra has been followed. The possibility has also been established of determining the long-chain amides by UV spectrophotometry in the presence of nitriles, acids and corresponding ammonium salts.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 67
D.C. 543.422.6:547.298.1

L. Antonescu, G. Kalmuțchi: **The Thermic Analysis of Some Complex Oxalates of Molybdenum (V)**

The thermic stability has been followed and it has been attempted to interpret the decomposition reactions of some complex biguanidonium oxalates of the form (R Big H)$_2$ [Mo_2O_4 (C_2O_4)$_2$ (H_2O)$_2$] where R Big = N^1-p-chlorphenyl-N^5-isopropyl-biguanide, N^1-p-chlorphenyl biguanide and N^1-phenyl-biguanide.

Rev. Chim **25**, nr. 1, 1974, p. 68
D.C. 543.226:547.461 2—386

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Математическое моделирование важное орудие химической инженерии для оптимизации технологических процессов..... 1

З. КОЖОКАРУ, Е. КИНДРИШ, К. НИСТОР

Исследования в серии ряда пятиугольных гетероциклов с азотом VI. О реактивности ряда 2-R-5-хлор(иод) - метил - 1,3,4 - оксадиазолов 9

И. НЯМЦИУ, Р. ВЫЛЧАНУ

К вопросу химии аценафтена.III. Нитрирование I-аценатенфосфоновой кислоты 12

А. БЕЛЯ, М. БЕГЕЧАН, Х. ОЛЕЙНЕК, С. ШЕРБАН

Новый способ по синтезу метилового метакрилата. II. Синтез метилового метакрилата из метакрилонитрила..... 13

С. СЫРБУ, Р. ФРАНШИ, Х. ХЕННИНГ

Весы с автоматической компенсцией для определения магнитнаой восприимчивости 17

К. КАЛИСТРУ, К. ЛЕОНТЕ, Л. ИФРИМ, Шт. РИТТЕР, И. НИЦУ

Тестирование извести применяемой в химической промышленности 21

М. Флореску: **Математическое моделирование важное орудие химической инженерии для оптимизации технологических процессов.**

Операциональное иследование играет важную роль в направлении деятельности современной химической инженерии где принятие решений вовлекает прохождение этапов математического моделирования химических процессов и унитарных операций, выбора и формулировки критерия эффективности и его оптимизацию. Комбинирование физического моделирования с аналитическим моделированием позволило разработать комплексные математические модели для химических реакторов, аппаратуру для передачи массы, теплоты и момента. Организирование банков для данных необходимых для проведения технических и экономических расчетов подтверждает практическое использование математических моделей.
Широкие системы программы для симулирования и расчета размеров установок с комплексными схемами дают возможность изучить большое количество вариантов концепции во всех этапах их реализаций, анализировать существующие установки ввиду увеличения их экономической эффективности, уменьшения цикла ввода в производство новых технологий и оптимизацию решений
Современные методы математического моделирования, теория оптимизирования и стратегии математического программирования позволяют ввести ряд современных концепций в расчете размеров площадей и объемов построенных промышленных объектов с целью максимального использования площади, оптимального использования сырья и рабочей силы и денежных фондов путем реализации ряда установок и агрегатов высокой эффективности.
Химическая промышленность Социалистической Республики Румыния вписала большие достижения в области математического моделирования химических процессов и унитарных операций химической инженерии путем основания библиотек для программ необходимых проектированию технологических процессов, промышленных конструкций с соответствующими установками.
В качестве важного инструмента, математическое моделированние для оптимизации процессов химической технологии будет представлена в будущем все более высокая роль в рамках недавно основанного Вычислительного Центра для химической промышленности, в рамках Научно-исследовательских и проектных институтов, и в рамках промышленных объединений и предприятий, с целью обеспечения высокой эффективности и все возрастающей экономической компетентности химической промышленности в Социалистической Республике Румыния.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 1
Д.К. 66.001.57

З. Кожокару, Е. Киндриш, К. Нистор: **Исследования в серии ряда пятиугольных гетероциклов с азотом. VI. О реактивности ряда 2-R-5-хлор(иод)-метил-1,3,4-оксадиазолов.**

Излучали поведение ряда 2-R-5-хлор(иод) метил-1,3,4-оксадиазолов в реакциях с бензоатом натрия, побочными циклическими аминами (морфолин, пиперидин), уротропин и в реакции Соммелета.
Отрицательные результаты в реакции Соммелета подтверждают и в серии 1,3,4-оксидиазола тот факт что она не может применятся тогда когда группа галометил связана с атомом углерода находящегося между двумя гетероатомами.
В других реакциях атом хлора (иода) представляет соответствующие мобильность и реактивность.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 9
Д.К. 547.556.5

В. ЖУМАНКА

Способы по скоростному и передовому отделению ряда улетучивающихся компонентов из разбавленных жидких компонентов-Теоретические соображения. . . 27

М. Л. УРСЕСКУ, Р. З. ТУДОСЕ

Передача теплоты на кипящие жидкости 31

Р. ВЫЛКУ, Б. КОМАН

Терморегулятор с термосопротивляющимся преобразователелем 41

Л. СТОЯН

Ряд теорий относительно коррозии нержавеыших сталей под нагрузкой 43

Д. ХАРТУНГ, Ж. ВЕНДЕНБУРГ, Л. ВЕНДЕНБУРГ

Планирование в образовании и потребность в кадрах с университетской подготовкой в Ф. Р. Германия 46

К. НИКИТУШ

Научнос исследование в противопожарной охране 51

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

АЛ. ДУКА, ФЛ. МАТЕЙ

Отделение Zn^{2+} от Co^{2+} на ионообменниках АТ-I (синтетизированные в С. Р. Румыния) 57

Л. ДАРАДИКС

Определение алкилфосфатов и алкил-полиэтокси-фосфатов путем титрования катионоактивными веществами используя в качестве реактивной среды две фазы, вода-хлороформ. 60

К. ДОЕРИНГ

Дозирование бария из стекла путем прямой термометрией 63

А. МЕГЯ, К. АМБРУШ, Н. ДЕМИАН

Определение амидов с насыщенной катеной в присутствие нитрилов, кислот и соответствующих аммонийных солей. 67

П. АНТОНЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ

Термический анализ ряда комплексных оксалатов Mo (V) 68

Т. ГОЙНА, Г. СУЧИУ

Амперометрическое определение сульфита из фотографического желатина 70

А. Беля, М. Бегечан, Х. Олейнек, С. Шербан: **Новый способ по синтезу метилового метакрилата. II. Синтез метилового метакрилата из метакрилонитрила.**

Изучали синтез метилового метакрилата, путем амидирования и гидролизом метакрилонитрила с последующей эстерификацией метиловой кислоты метиловым спиртом. Лабораторные исследования привели к разработке технологической схемы синтеза, экспериментированной на металлической установке. В результате получают метиловый метакрилат с концентрацией в минимум 98%

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 13
Д.К. 547.391.3'211

К. Калистру, К. Леонте, Л. Ифрим, Шт. Риттер И. Ницу: **Тестирование извести применяемой в химической промышленности.**

Необходимсть точной оценки качества извести, привела к установлению методов тестирования ее поведения в процессе каустификаций растворов Na_2CO_3 и разложения H_4CI.
С этой целью разработали опытные установки и составили методы которые позволяют такую оценку. Определили, по указанным методам, действие извести по отношению Na_2CO_3 и H_4CI в условиях в которых изменили температуру и продолжительность кальцинирования $CaCO3$.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 21
Д.К. 543.06:666.92

В. Жуманка: **Способы по скоростному и передовому отделению ряда улетучивающихся компонентов из разбавленных жидких компонентов-Теоретические соображения.**

Приводится материал с результатами теоретических исследований, по способу отделения ряда компонентов из жидких смесей путем перегрева-экспандирования-конденсации, разработанного и примененного на Заводе синтетического волокна Сэвинешть. В работе указываются заключения по термодинамическому и кинетическому способам, которые лежат в основе отделения и ряд установленных отношений, как напр: уравнение отделения, скорость отделения улетучивающегося компонента при экспандировании, количество трудно улетучивающегося продукта отделенного по линии концентрации последовательного экспандирования.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 27
Д.К. 66.066.4

Р. Вылку, Б. Коман: **Терморегулятор с термосопротивляющимся преобразователем**

Описывается конструкция и работа точного терморегулятора применяемого в калориметрической установке которым определили калорийную способность ряда неполярных жидкостей в паровой фазе.
Детекторным элеменом послужил термосопротивляющийся преобразователь изготовленный из медной или платиновой проволоки. Прибор имеет широкую возможность применения при контроле температур, в развертывании самых различных физико-химических процессов. Контролируемый интервал температур с точностью в 0,01—0,03 ° находится между 20 °—200 °.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 41
Д.К. 536.6

А. Мегя, К. Амбруш, Н. Демиан: **Определение амидов с насыщенной катеной в присутствий нитрилов, кислот и соответствующих аммонийных солей.**

В работе исследовали влияние длины катены амида на абсорбционную интенсивность в У. Ф. спектрах. Установили также возможность дозирования амидов с длинной цепью путем У. Ф спектрофотометрией в присутствие нитрилов, кислот и соответствующих аммонийных солей

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 67
Д.К. 543.422.6:547.298.1

Л. Антонеску, Г. Калмутцки: **Термический анализ ряда комплексных оксалатов Mn(V).**

Наблюдали термическую стабильность и пытались интерпретировать реакции разложения ряда комплексных оксалатов бигуанидония, в форме $(R\ Big\ H_2)\ Mo_2O_4\ (C_2O_4)_2\ (H_2O)_2$ где R Big = N^1-р-хлорфенил-N^1-изопропил-бигуанид, N^1-р-хлорфенил бигуаниды и N^1-фенил-бигуанид

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 68
Д.К. 543.226:547.461.2 — 386

INHALT

M. FLORESCU

Mathematische Modellierung, ein wichtiges Mittel des chemischen Engineerings für die Optimalgestaltung der technologischen Prozesse 1

Z. COJOCARU, E. CHINDRIŞ, C. NISTOR

Forschungen im Bereich einiger pentagonalen, heterozyklischen Verbindungen mit Stickstoff. VI. Über die Reaktivität einiger 2-R-5-Chlor(Jod)-Methyl-1,3,4-Oxadiazole 9

I. NEAMŢU, R. VÎLCEANU

Beiträge zur Chemie des Azenaphthens .III. Nitrieren der 1-Azenaphthenphosphorsäure 12

A. BELEA, M. BEGHECEANU, H. OLEINEK S. SERBAN

Neues Syntheseverfahren des Methylmethakrylats aus Methakrylnitril .II. Synthese des Methylmethakrylats aus Methakrylnitril 13

S. SÎRBU. R. FRANCHY, H. HENNING

Waage mit automatischem Ausgleich für die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität 17

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, ST. RITTER, I. NIŢU

Testung des, in der chemischen Industrie verwendeten Kalks 21

V. JUMANCA

Verfahren für die rasche und fortgeschrittene Abtrennung verflüchtbarer Bestandteile aus verdünnten, flüssigen Gemischen. Theoretische Erwägungen 27

M. L. URSESCU, R. Z. TUDOSE

Wärmeübertragung bei kochenden Flüssigkeiten 31

R. VÎLCU, B. COMAN

Wärmeregler mit hitzefestem Geber 41

L. STOIAN

Einige Theorien über die Korrosion der rostfreien Stähle unter Belastung 43

D. HARTUNG, J. WENDENBURG, L. WENDENBURG

Bildugsplanung und Akademikerbedarf in der B.R.D. 46

C. NICHITUŞ

Wissenschaftliche Forschung im Brandschutzbereich 51

M. Florescu: **Mathematische Modellierung, ein wichtiges Mittel des chemischen Engineerings für die Optimalgestaltung der technologischen Prozesse**

Die Operationalforschung, spielt eine wichtige Rolle bei der Ausrichtung der Tätigkeit des modernen chemischen Engineerings, wo das Ergreifen von Entschliessungen das Durchlaufen folgender Etappen voraussetzt: mathematische Modellierung der chemischen Prozesse und der einheitlichen Operationen, Auswahl und Formulierung des Effizienzkriteriums und dessen Optimierung. Eine Kombination der physikalischen Modellierung mit analytischen Modellen ermöglichte die Aufstellung komplexer mathematischer Modelle für chemische Reaktoren, Geräte für Massen-, Wärme- und Momentübertragung. Die Einrichtung von Datenbanken für technische und Wirtschaftsberechnungen vervollständigt die praktische Anwendung mathematischer Modelle.
Umfassende Programmierungssysteme für Simulation und Bemassung von Anlagen mit komplexen Schemas, ermöglichen die Untersuchung einer grossen Anzahl von Konzeptionsvarianten in allen Ausfertigungsetappen, die Analyse der bestehenden Anlagen im Hinblick auf die Steigerung ihres wirtschaftlichen Nutzens, die Verkürzung des Einführungszyklus neuer Fertigungstechniken in die Produktion und Optimierung der Lösungen.
Moderne Methoden der mathematischen Modellierung, Optimisierungstheorie und mathematische Programmierungsstrategie ermöglichen die Einführung moderner Konzeptionen bei der Bemassung der Bauflächen und-volumen industrieller Objekte, im Hinblick auf die maximale Geländenutzung, die optimale Verwertung der Rohstoffquellen und Arbeitskräfte sowie der Geldmittel, durch die Realisierung hochwirksamer Anlagen und Aggregate.
Die chemische Industrie in der S. R. Rumänien verzeichnet bedeutende Leistungen im Bereich der mathematischen Modellierung chemischer Prozesse und einheitlicher Operationen des chemischen Engineerings, durch die Einrichtung von Bibliotheken mit den notwendigen Programmen für die Entwurfstätigkeit verfahrenstechnischer Prozesse, Industriebauten und den dazugehörigen Anlagen. Der mathematischen Modellierung, als wichtiges Mittel für die Optimisierung chemischer Verfahrensprozesse, kommt in Zukunft eine immer wichtigere Rolle zu und zwar innerhalb des Rechenzentrums der chemischen Industrie, das vor kurzem seiner Bestimmung zugeführt wurde, ferner im Rahmen der Forschungs- und Projektierungsinstituten und den Industrieneztralen und- gruppen, im Hinblick auf die Gewährleistung einer hohen Wirksamkeit und der wachsenden Wirtschaftsfähigkeit der chemischen Industrie in Rumänien.

Rev. Chim. 25, nr. 1, 1974, p. 1
D.K. 66.001.57

Z. Cojocaru, E. Chindriş, C. Nistor: **Forschungen im Bereich einiger pentagonalen, heterozyklischen Verbindungen mit Stickstoff .VI. Über die Reaktivität einiger 2-R-5-Chlor(Jod)-Methyl-1,3,4-Oxadiazole**

Untersucht wurde das Verhalten einiger 2-R-5-Chlor (Jod)-Methyl-1,3,4-Oxadiazole in Reaktionen mit Naturiumbenzoat, zyklischen Sekundäraminen (Morpholin, Piperidin), Urothropin und in der Sommelet-Reaktion. Die negativen Ergebnisse bei der Sommelet-Reaktion bestätigen, dass in der Reihe des 1,3,4-Oxadiazolans, dieses Verfahren nicht angewandt werden kann, wenn die Halomethyl-Gruppierung an ein Kohlenstoffatom, das zwischen zwei Heteroatomen liegt, gebunden ist. Bei den anderen Reaktionen weist das Chlor- (Jod)-Atom eine entsprechende Mobilität und Reaktivität auf.

Rev. Chim. 25, nr. 1, 1974, p. 9
D.K. 547.556.5

A. Belea, M. Begheceanu, H. Oleinek, S. Şerban: **Neues Syntheseverfahren des Methylmethakrylats .II. Synthese des Methylmethakrylats aus Methakrylnitril**

Die Verfasser untersuchten die Synthese des Methylmethakrylats durch Amidase und Hydrolyse des Methakrylnitrils gefolgt von der Esterifizierung der Methakrylsäure mit Methylalkohol. Die Laborforschung führte zur Entwicklung eines technologischen Syntheseschemas, das mit Hilfe einer metallischen Versuchsanlage getestet wurde. Das Endprodukt ist Methylmethakrylat mit einer Konzentration von min. 98%.

Rev. Chim. 25, nr. 1, 1974, p. 13
D.K. 547.391.3'211

C. Calistru, C. Leonte, L. Ifrim, St. Ritter, I. Niţu: **Testung des, in der chemischen Industrie verwendeten Kalks**

Die Notwendigkeit einer genauen Qualitätsbewertung des Kalks führte zur Entwicklung von Methoden zur Testung des Verhaltens dieses Baustoffs bei Prozessen der Kaustifizierung der Na_2CO_3-Lösungen und der Zersetzung des NH_4Cl. Zu diesem Zweck wurden Versuchsanlagen entworfen und Methoden für die Durchführung einer solchen Bewertung ausgearbeitet. Mit Hilfe diesen Methoden wurde das Verhalten des Kalksgegenüber Na_2CO_3 und NH_4Cl unter den Bedingungen einer Veränderung der Temperatur und der Dauer der $CaCO_3$-Kalzinierung bestimmt.

Rev. Chim. 25, nr. 1, 1974, p. 21
D.K. 543.06:666.92

V. Jumanca: **Verfahren für die rasche und fortgeschrittene Abtrennung verflüchtbarer Bestandteile aus verdünnten, flüssigen Gemischen. Theoretische Erwägungen**

Der Verfasser gibt einen Überblick über die Ergebnisse theoretischer Forschungen in bezug auf das Verfahren zur Abtrennung von Bestandteilen aus flüssigen Gemischen durch Überhitzung, Aufschäumung, Kondensierung. Das Verfahren wurde im Chemiefaserwerk Săvineşti entwickelt und im industriellem Masstab angewandt. Es werden die Schlussfolgerungen über die thermodynamischen und kinetischen Prozesse, auf denen die Abtrennung beruht, wie auch die festgelegten Beziehungen dargelegt, wie z.B. Abtrennungsgleichung, Abtrennungsgeschwindigkeit des verflüchtbaren Bestandteils beim Aufschäumen, Menge des schwer verflüchtbaren Bestandteils, die auf der Konznetrationsstrecke bei sukzessiven Aufschäumungen abgetrennt wird.

Rev. Chim. 25, nr. 1, 1974, p. 27
D.K. 66.066.4

ANALYTISCHE CHEMIE

AL. DUCA, FL. MATEI

Abtrennung des Zn^{2+} vom Co^{2+} auf (im Land synthetisierten) Ionenaustauschern AT-1 57

L. DARADICS

Bestimmung der Alkylphosphate und Alkylpolyetoxyphosphate durch Titration mit kationenaktiven Stoffen bei Verwendung eines zweiphasigen Reaktionsmediums Wasser-Chloroform 60

K. DOERING

Direktthermometrische Bestimmung von Barium in Gläsern 63

A. MEGHEA, C. AMBRUŞ, N. DEMIAN

Nachweis der Amide mit gesättigter Kette im Beisein von Nitrilen, Säuren und entsprechenden Ammoniumsalzen.. 67

L. ANTONESCU, G. KALMUŢCHI

Wärmeanalyse einiger komplexen Oxalate des Molybdäns (V)..... 68

T. GOIA, G. SUCIU

Amperometrische Bestimmung des Sulfits in Gelatinen für fotografische Zwecke 70

R. Vîlcu, B. Coman: **Wärmeregler mit hitzefestem Geber**

Die Verfasser beschreiben den Aufbau und die Betriebsweise eines Präzisions-Wärmereglers, mit dessen Hilfe, in einer kalorimetrischen Anlage, die Wärmekapazität nichtpolarer Flüssigkeiten in der Dampfphase bestimmt wurden. Das Fühlerelement besteht aus einem hitzefesten Geber, der aus Kupfer-oder Platindraht gefertigt wird. Die Vorrichtung findet breite Verwendung bei der Temperaturüberwachung in verschiedensten physikalischen und chemischen Prozessen. Der Temperaturbereich, der mit einer Präzision von 0,01—0,03° überwacht werden kann, liegt zwischen —20 und 200°C.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 41
D.K. 536.6

A. Meghea, C. Ambruş, N. Demian: **Nachweis der Amide mit gesättigter Kette im Beisein von Nitrilen, Säuren und entsprechenden Ammoniumsalzen**

Es wurde der Einfluss der Amidkettenlänge auf die Absorbtionsintensität in den Ultraviolettspektren verfolgt. Ferner wurde die Möglichkeit einer Dosierung von Amiden mit langer Kette durch UV-Spektrophotometrie im Beisein von Nitrilen, Säuren und entsprechenden Ammoniumsalzen festgestellt.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 67
D.K. 543.422.6:547.298.1

L. Antonescu, G. Kalmuţchi: **Wärmeanalyse einiger komplexen Oxalate des Molybdäns (V**

Die Verfasser verfolgten die Wärmebeständigkeit und versuchten die Zersetzungsreaktionen einiger komplexen Oxalate des Biguanidoniums zu erläutern. Die Verbindung weist folgende Form auf: (R Big H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$] wobei R Big = N^1-p-Chlorphenyl-N^5-Isopropyl-Biguanide, N^1-p-Chlorphenyl-Biguanide und N^1-p-Phenyl-Biguanid.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 68
D.K. 543.226:547.461. 2—386

SOMMAIRE

M. FLORESCU

Le modelage mathématique en tant qu'important instrument de l'engineering chimique pour l'optimisation des processus technologiques 1

Z. COJOCARU, EL. CHINDRIŞ, C. NISTOR

Recherches dans la série de certains hétérocycles pentagonaux à azote. Note VI. Sur la réactivité de certains 2-R-5-chlore(iode)-méthyl-1,3,4-oxadiazols 9

I. NEAMŢIU, R. VÎLCEANU

Contributions à l'étude de l'acénaphtène. III. La nitration de l'acide 1-acénaphtènephosphonique 12

A. BELEA, M. BEGHECEAN, H. OLEINEK, S. ŞERBAN

Un nouveau procédé pour la synthèse du métacrylate de méthyl. II. La synthèse du métacrylate de méthyl à partir du métacrylonitrile 13

S. SÎRBU, R. FRANCHY, H. HENNING

Balance de compensation automatique pour déterminer la susceptibilité magnétique 17

M. Florescu: **Le modelage mathématique en tant qu'important instrument de l'engineering chimique pour l'optimisation des processus technologiques**

La recherche opérationnelle joue un rôle important dans le guidage de l'activité d'engineering chimique moderne où l'adoption des décisions exige de parcourir les étapes de modelage mathématique des processus chimiques et des opérations unitaires, de choix et de formulation du critère d'efficience et l'optimisation de celui-ci. La combinaison du modelage physique et du modelage analytique a permis d'élaborer des modèles mathématiques complexes pour réacteurs chimiques, et pour l'appareillage de transfert de masse, de chaleur et de moment. L'organisation des banques de données nécessaires à l'exécution des calculs techniques et économiques facilite l'utilisation pratique des modèles mathématiques.
Les amples systèmes de programmation pour la simulation et l'établissement des dimensions des installations aux schémas complexes permettent d'étudier un grand nombre de variantes de conception, dans toutes les étapes de réalisation de celles-ci, d'analyser les installations existantes, en vue d'accroître leur efficience économique, de réduire le cycle de mise en production des technologies nouvelles et d'optimiser les solutions.
Les méthodes modernes de modelage mathématique, la théorie de l'optimisation et les stratégies de programmation mathématique permettent d'introduire des conceptions modernes pour établir les dimensions des surfaces et des volumes construits des objectifs industriels, en vue de l'utilisation du terrain au maximum, de l'emploi optimum des ressources de matières premières et humaines et des fonds alloués, par la mise au point d'installations et d'agrégats hautement efficaces.
L'industrie chimique de la République Socialiste de Roumanie a obtenu d'importantes réalisations dans le domaine du modelage mathématique des processus chimiques et des opérations unitaires de l'engineering chimique, par la création des bibliothèques de programmes nécessaires à l'activité d'établissement des projets pour les processus technologiques, les constructions industrielles et les installations afférantes.
A l'avenir, le Centre de calcul de l'industrie chimique, récemment créé, les instituts de recherche et de projection, ainsi que les centrales et les groupes industriels accorderont une place toujours plus grande au modelage mathématique en tant qu'important instrument pour l'optimisation des processus de la technologie chimique, en vue d'assurer une haute efficacité et une compétitivité sans cesse accrue de l'industrie chimique de notre pays.

Rev. Chim **25**, nr. 1, 1974, p. 1
C.D. 66.001.57

Z. Cojocaru, E. Chindriş, C. Nistor: **Recherches dans la série de certains hétérocycles pentagonaux à azote. Note VI. Sur la réactivité de certains 2-R-5-chlore(iode)-méthyl-1,3,4-oxadiazols**

On a étudié le comportement de certains 2-R-5-chlore (iode) méthyl-1,3,4-oxadiazols dans les réactions avec du benzonate de sodium, des amines secondaires cycliques (morpholine, pipéridine), de l'urotropine et dans la réaction Sommelet.
Les résultats négatifs dans la réaction Sommelet confirment dans la série du 1,3,4-oxadiazol aussi, le fait que celle-ci ne peut être appliquée lorsque le groupe halométhyl est lié à un atome de charbon situé entre deux hétéroatomes.
Dans les autres réactions, l'atome de chlore (iode) présente une mobilité et une réactivité adéquates.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 9
C.D. 547.556.5

C. CALISTRU, C. LEONTE, L. IFRIM, ST. RITTER, I. NIȚU

L'essai de la chaux utilisée dans l'industrie chimique 21

V. JUMANCA

Un procédé pour la séparation rapide et avancée de certains composants volatiles des mélanges liquides dilués. Considérations théoriques 27

M. L. URSESCU, R. Z. TUDOSE

Le transfert de chaleur chez les liquides en ébullition 31

R. VÎLCU, B. COMAN

Thermorégulateur à traducteur thermorésistif 41

L. STOIAN

Certaines théories concernant la corrosion sous charge des aciers inoxydables 43

D. HARTUNG, J. WENDENBURG, L. WENDENBURG

La planification dans l'enseignement et le nécessaire de cadres à formation universitaire en République Fédérale d'Allemagne 46

C. NICHITUȘ

La recherche scientifique concernant la prévention des incendies..... 51

CHIMIE ANALYTIQUE

AL. DUCA, FL. MATEI

La séparation du Zn^{2+} du Co^{2+} sur des échangeurs d'ions AT-1 (synthétisés en Roumanie) 57

L. DARADICS

La détermination des alkylphosphates et des alkylpolyétoxyphosphates par titrage aux substances cationactives en utilisant comme milieu de réaction deux phases, eau-chlorophorme 60

K. DOERING

Le dosage du barium en bouteilles par thermométrie directe 63

A. MEGHEA, C. AMBRUȘ, N. DEMIAN

Détermination des amides à chaîne saturée en présence des nitriles, des acides et des sels d'ammonium correspondants 67

L. ANTONESCU, G. KALMUȚCHI

L'analyse thermique de certains oxalates complexes du Mo(V) 68

T. GOINA, G. SUCIU

La détermination ampérométrique du sulphite des gélatines photographiques 70

A. Belea, M. Begheceanu, H. Oleinek, S. Şerban: **Un nouveau procédé pour la synthèse du métacrylate de méthyl. II. La synthèse du métacrylate de méthyl à partir du métacrylonitrile**

On a étudié la synthèse du métacrylate de méthyl par amidage et hydrolyse du métacrylonitrile suivie de l'estérification de l'acide métacrylique à alcool métylique.
Les études de laboratoire ont abouti à la mise au point d'un schéma technologique de synthèse, expérimenté sur une installation métallique.
Finalement on obtient du métacrylate de méthyl d'une concentration de 98% au minimum.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 13
C.D. 547.391.3'211

C. Calistru, C. Leonte, L. Ifrim, St. Ritter, I. Nițu: **L'essai de la chaux utilisée dans l'industrie chimique**

La nécessité de l'appréciation rigoureuse de la qualité de la chaux a abouti à la mise au point de méthodes ayant pour but de déterminer le comportement de celle-ci dans les processus de caustification des solutions de Na_2CO_3 et de décomposition du NH_2Cl.
A cette fin, on a conçu les installations expérimentales et on a élaboré des méthodes permettant une telle appréciation. On a déterminé, suivant les méthodes indiquées, l'activité de la chaux par rapport au Na_2CO_3 et au NH_2Cl, dans les conditions où la température et la durée de calcination du $CaCO_3$ ont été modifiées.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 1, p. 21
C.D. 543.06:666.92

V. Jumanca: **Un procédé pour la séparation rapide et avancée de certains composants volatiles de mélanges liquides dilués. Considérations théoriques**

On présente les résultats d'une recherche théorique sur le procédé de séparation de certains composants de mélanges liquides par surchauffage-expandage-condensation, mis au point et appliqué à l'échelle industrielle aux Usines de Fibres Synthétiques de Săvinești.
L'article contient aussi des conclusions sur les processus thermodynamiques et cinétiques qui se trouvent à la base de la séparation et certaines relations établies telles que: l'équation de la séparation, la vitesse de séparation du composant volatile d'expandage, la quantité de produit lourd volatile séparée sur la ligne de concentration à des expandages successifs.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 27
C.D. 66.066.4

R. Vîlcu, B. Coman: **Thermorégulateur à traducteur thermorésistif**

On décrit la construction et le fonctionnement d'un thermorégulateur de précision utilisé dans l'installation calorimétrique, à l'aide duquel on a déterminé la capacité calorique de certains liquides non polaires en phase de vapeurs.
L'élément détecteur est constitué par un traducteur thermorésistif confectionné en fil de cuivre ou de platine.
Le dispositif a de larges possibilités d'application au contrôle des températures, lors du déroulement des processus physico-chimiques.
L'intervalle de températures contrôlé à une précision de 0.01—0.03° est compris entre —20 et 200°.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 41
C.D. 536.6

A. Meghea, C. Ambruș, N. Demian: **Détermination des amides à chaîne saturée en présence des nitriles, des acides et des sels d'ammonium correspondants**

L'influence de la longueur de la chaîne de l'amide sur l'intensité de l'absorption dans les spectres UV a été suivie. On a établi également la possibilité du dosage des amides à longue chaîne par spectrophotométrie en UV, en présence des nitriles, des acides et des sels d'ammonium correspondants.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 67
C.D. 543.422.6:547.298.1

L. Antonescu, G. Kalmuțchi: **L'analyse thermique de certains oxalates complexes du molybdène (V)**

On a suivi la stabilité thermique et on a essayé d'interpréter les réactions de décomposition de certains oxalates complexes de biguanidonium de la forme (R Big H)$_2$ [Mo_2O_4 (C_2O_4)$_2$ (H_2O_2)$_2$] où R Big = N^1-p-chlorphényle-N^5-isopropyl-biguanides, N^1-p-chlorephényle biguanides et N^5-phényle-biguanide.

Rev. Chim. **25**, nr. 1, 1974, p. 68
C.D. 543.226:547.461. 2—386

1974 ANUL XXX AL ELIBERĂRII
ANUL CONGRESULUI AL XI-LEA AL PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN

Institutul de cercetări chimice—ICECHIM

către toate unităţile de cercetare din ţară

Animaţi de hotărîrea întregului nostru popor de a face din 1974 — anul celei de-a XXX-a aniversări a eliberării ţării noastre, anul Congresului al XI-lea al Partidului Comunist Român — o etapă de sporită rodnicie a muncii, o etapă decisivă în înfăptuirea înainte de termen a cincinalului, lucrătorii Institutului de cercetări chimice — ICECHIM se adresează tuturor unităţilor de cercetare din ţară, cu chemarea de a-şi spori contribuţia la introducerea progresului tehnic, la dezvoltarea şi introducerea rapidă în economie şi în viaţa socială a cuceririlor ştiinţei şi tehnologiei moderne.

Angajaţi în transpunerea în viaţă a obiectivelor prevăzute în planul naţional unic de dezvoltare economico-socială pe anul 1974 şi devansarea cercetărilor pentru programul de dezvoltare în perspectivă, decişi să traducă în viaţă hotărîrile şi indicaţiile conducerii de partid şi de stat, lucrătorii institutului de cercetări chimice îşi propun:

1. — Punerea în funcţiune în anul 1974 pe baza cercetărilor proprii a 8 obiective industriale care vor produce la atingerea capacităţii proiectate o producţie în valoare de 450 milioane lei pe an.

2. — Valorificarea superioară a noi materii prime, produse intermediare şi auxiliare din ţară:

— prin încheierea cercetărilor necesare proiectării a 7 obiective industriale a căror producţie anuală va reprezenta la atingerea capacităţii 670 milioane lei;

— prin abordarea unor cercetări în scopul realizării a trei obiective industriale cu o producţie anuală de 265 milioane lei.

3. — Eliminarea importului de licenţe şi tehnologii pentru 22 obiective industriale, prin aplicarea unor tehnologii bazate pe concepţii originale: prin aceasta se va realiza o valoare a producţiei de 3,15 miliarde lei.

4. — Încheierea cercetărilor privind 24 produse chimice a căror aplicare industrială va conduce la obţinerea unei producţii anuale de 400 milioane lei.

5. — Încheierea cercetărilor privind îmbunătăţirea tehnologiilor la 4 instalaţii existente, ceea ce va contribui la obţinerea unui spor anual de producţie de 60 milioane lei.

6. — Efectuarea de cercetări pentru diversificarea producţiei prin obţinerea a 12 noi produse în cadrul actualelor capacităţi industriale.

7. — Cercetarea unor tehnologii în vederea obţinerii de noi materiale sintetice cu caracteristici superioare utilizabile în economie.

8. — Revizuirea unor tehnologii în vederea reducerii consumului anual de energie şi combustibil cu o valoare de 18 milioane lei.

9. — Intensificarea lucrărilor şi începerea unor cercetări fundamentale şi aplicative privind descoperirea şi utilizarea de noi surse de energie pentru economia naţională.

10. — Reducerea duratei de cercetare pe anul 1974 la 20 teme cu 10 000 ore de cercetare şi efectuarea a 6 lucrări suplimentare.

11. — Realizarea în laboratoarele institutului a unei microproducţii în valoare de 3,5 milioane lei.

12. — Efectuarea de către colectivul institutului a 12 000 ore de muncă patriotică.

Institutul de cercetări chimice — ICECHIM, unitatea de bază a Institutului central de cercetări chimice care coordonează întreaga activitate de cercetare ştiinţifică şi dezvoltarea tehnologică din ramura chimiei, cheamă toate institutele centrale şi unităţile de cercetare din industrie şi învăţămînt să exploreze şi să valorifice în mod eficient, într-un cîmp larg, posibilităţile şi resursele creatoare de care dispun pentru a creşte aportul cercetării ştiinţifice la rezolvarea problemelor actuale şi de perspectivă ale economiei naţionale şi vieţii sociale, la dezvoltarea ştiinţei şi tehnologiilor, contribuind astfel, alături de toţi oamenii muncii, la înfăptuirea cu înaltă răspundere patriotică a obiectivelor Congresului al X-lea al P.C.R. şi ale Conferinţei Naţionale a partidului.

Secretarul organizaţiei de bază P.C.R.
ing. DIAMANTA LAUDONIU

Preşedintele comitetului sindicatului,
ing. PETRE POTOP

p. Preşedintele consiliului ştiinţific,
ing. dr. IULIU MOLDOVAN

Secretarul comitetului U.T.C.,
ing. LUCIA ANTONESCU

M. Florescu

Modelarea matematică, instrument important al ingineriei chimice pentru optimizarea proceselor tehnologice*

Modelare fizică şi modelare matematică

În ultimul deceniu, în ingineria chimică a avut loc o modificare esenţială a modului de abordare a problemelor de analiză şi calcul a proceselor tehnologice integrale, de dimensionare şi studiu a funcţionării agregatelor şi utilajelor şi de conducere a instalaţiilor industriale.

Metodele de optimizare au devenit parte integrantă a calculelor tehnologice nu numai în scopul asigurării unor decizii optime în toate etapele de alegere a soluţiilor, dar şi în scopul conducerii optime a proceselor.

Progresele constatate pe calea introducerii metodelor moderne de calcul şi optimizare, ca şi în domeniul studiilor teoretice ale proceselor fizice şi chimice, au putut fi realizate datorită utilizării calculatoarelor electronice, mijloace de lucru perfecţionate care au determinat modificarea metodelor de calcul şi au contribuit ca modelarea matematică să constituie baza lucrărilor de inginerie chimică.

Adoptarea hotărîrilor în etapele de prognoză, cercetare, studiu de fezabilitate, planificare a investiţiilor, proiectare şi realizare a acestora şi analiza funcţionării instalaţiilor tehnologice, în scopul asigurării eficienţei maxime a utilizării fondurilor alocate, reprezintă acţiuni care pot fi astăzi fundamentate ştiinţific, datorită cercetării operaţionale.

Această disciplină relativ nouă s-a înscris cu autoritate în ghidarea activităţii de inginerie chimică modernă, în care, pentru a se putea lua o decizie, este necesar să fie finalizate trei acţiuni:

— construirea modelului matematic care descrie procesul;

— alegerea criteriului de optimizat ca măsură a eficacităţii funcţionării sistemului modelat;

— optimizarea criteriului de eficienţă.

În prezent, majoritatea proceselor tehnologiei chimice se caracterizează prin viteze de desfăşurare mari, număr însemnat de faze care au loc la presiuni şi temperaturi extreme, complexitate marcată datorită numărului mare de parametri şi a interdependenţei neliniare a acestora.

Multiple legături dintre parametri şi variaţia lor în domenii largi şi în timp complică analiza procesului, pentru care potenţialul de informaţii necesare este foarte amplu şi trebuie sistematizat şi limitat sub aspectul numărului de posibilităţi ce pot fi considerate.

Acest deziderat este realizat de modele matematice care se pot defini ca totalitatea restricţiilor ce asamblează variabilele, reprezentînd obiectele după anumite legi, astfel încît să formeze o structură ce corespunde unui sistem real.

Spre deosebire de modelele matematice pe baze analitice, în cazul modelelor fizice fenomenele sînt studiate prin reproducerea la diferite scări şi prin analiza influenţei particularităţilor fizice şi ale dimensiunilor sistemului.

Pentru procesele constituind sisteme simple, cu o singură fază — ca cele hidraulice sau termice — modelarea fizică a condus la rezultate bune.

Modelele analitice, teoretice, permit, însă, studiul unor sisteme complexe fără mijlocirea modelului fizic, plecînd de la descrierea fenomenelor prin intermediul ecuaţiilor şi a restricţiilor care îl caracterizează. Aceste modele pur matematice permit studiul procesului cu ajutorul unui calculator electronic, fiind mai puţin costisitoare sub aspectul mijloacelor de realizare, furnizînd cu viteză mare informaţii asupra răspunsului sistemului la modificarea valorilor parametrilor săi în numeroase variante şi permiţînd introducerea directă a modificărilor necesare perfecţionării.

Limitările modelării matematice pure îşi au originea în imposibilitatea de a descrie în mod corespunzător procesele care au loc în unele sisteme sau părţi ale acestora, prin corelaţii teoretice ale caracteristicilor fizice şi dimensionale.

Activitatea de inginerie chimică modernă utilizează ambele tipuri de modele — analitice şi fizice — la finalizarea unor modele matematice de o complexitate marcată.

Modelele fizice şi datele experimentale rămîn încă sursele obţinerii relaţiilor de calcul şi a informaţiilor necesare a fi utilizate în cadrul modelelor matematice la numeroşi parametri importanţi pentru dimensionarea utilajelor din industria chimică, printre care amintim constantele vitezelor de reacţie şi modelele cineticii de reacţie, coeficienţii de transfer de căldură şi de masă şi eficienţa dispozitivelor de contact pentru aceste tipuri de transfer, date de echilibru etc.

Ca şi modelarea fizică, modelarea matematică implică parcurgerea unor faze de documentare, studiu, cercetare şi testare a modelului integral şi a unor părţi ale sale, fiind una dintre cele mai complexe şi laborioase faze de elaborare a unei metode moderne de calcul. De la exemplul de calcul la aplicarea practică a modelului, lungimea drumului parcurs depinde de concepţia de bază, dar şi de calitatea datelor necesare efectuării calculului, de posibilitatea stabilirii de criterii concludente la testare şi de capacitatea de alegere a metodei matematice de soluţionare.

* Lucrare prezentată la Simpozionul de ingineria proceselor chimice, 20 — 30 septembrie 1973, Piatra Neamţ.

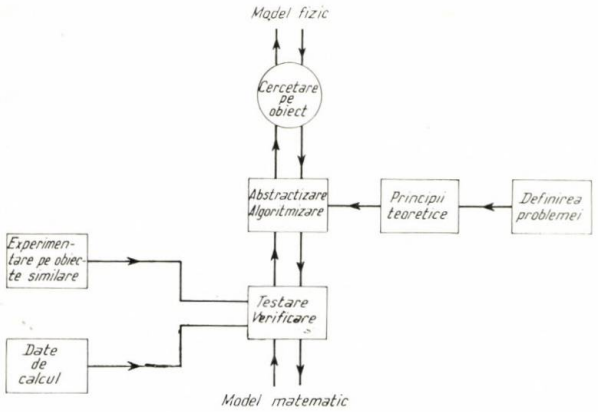


Fig. 1. Etapele modelării matematice.

Etapele de realizare a modelului matematic bazat pe modelare fizică şi/sau analitică sînt prezentate schematic în figura 1.

Dezvoltarea concomitentă a bazelor teoretice şi a metodelor experimentale ale ingineriei chimice au dus la diversificarea modelelor matematice într-o gamă largă de tipuri pentru fiecare din principalele domenii de modelare transfer de căldură, de masă şi de moment, cinetică chimică şi comportare dinamică. Fiecare tip de model matematic poate fi elaborat în mai multe variante diferenţiate între ele sub aspectul rigurozităţii şi al domeniului de aplicaţie.

Sub aspectul definirii obiectivelor urmărite, modelele matematice ale proceselor chimice şi ale operaţiilor fizice pot îmbrăca una din formele:

— *modele de simulare*, în care se consideră că procesul se desfăşoară în condiţii de lucru fixate, într-un utilaj cu caracteristici constructive cunoscute şi se urmăreşte determinarea performanţei realizate la transformarea unui flux de alimentare dat;

— *modele de dimensionare*, în care rolul unor variabile independente este inversat faţă de cazul precedent, urmărindu-se determinarea dimensiunilor constructive şi a regimului de lucru care asigură performanţa cerută.

Încadrîndu-se în complexul metodelor moderne de calcul alături de modelele matematice, programele pentru calculatoarele electronice reprezintă finalizarea modelării.

Strîns legate de caracteristicile modelului matematic, performanţele programelor depind, însă, apreciabil şi de soluţiile de programare propriu-zisă şi de performanţele mijloacelor de calcul.

Datorită faptului că perioada necesară efectuării lucrărilor de cercetare în laborator, proiectare a instalaţiei-pilot şi cercetare în pilot, realizare şi punere în funcţiune a instalaţiei, este de ordinul a cîţiva ani; procesul tehnologic poate fi depăşit din punct de vedere tehnic, dacă unele din aceste faze de lucru nu sînt scurt circuitate prin modelare matematică.

Cu titlu exemplificativ, vom trece în revistă aspecte şi tendinţe principale manifestate în modelarea matematică, a unora dintre cele mai importante procese şi operaţii unitare din industria chimică, avînd ponderi marcate în ceea ce priveşte investiţiile, cheltuielile de exploatare şi consumurile şi un rol important în realizarea indicatorilor de calitate şi productivitate: operaţiile de transfer de căldură şi de masă,obiecte de studiu ale cineticii şi procesele de reacţie.

Modelarea proceselor de transfer termic

Un rol deosebit în modelarea fizică a proceselor de transfer termic îl are stabilirea geometriei aparatelor, care trebuie astfel calculate, încît să asigure cele mai bune condiţii de transfer, iar în spaţiul de cataliză, contact intim necesar pentru a se realiza reacţia în timpul corespunzător desfăşurării sale optime.

Costurile generate de consumurile de agenţi termici şi cele pentru realizarea aparaturii respective sînt importante, iar reducerea lor poate fi efectuată prin mărirea gradului de recuperare a căldurii rezultate ca produs secundar al procesului tehnologic, prin folosirea de agenţi termici cu preţ de cost redus, cum ar fi aerul pentru răcire şi prin realizarea unor aparate de mare eficienţă, proiectate în condiţii optime din punct de vedere termic, hidrodinamic şi mecanic, cu alegere dintr-o gamă variată de utilaje tipizate.

Izolarea termică eficace a utilajelor şi a sistemelor de conducte implică şi ea costuri de investiţie şi întreţinere importante şi, în mod uzual, face obiectul proiectării cu optimizare.

Utilajele de transfer de căldură nu trebuie însă privite izolat, ci integrate în schema tehnologică la a cărei optimizare trebuie avută în vedere alegerea nivelului de temperaturi şi a tipurilor de agenţi termici care, respectîndu-se condiţiile impuse de specificul procesului, asigură costuri anuale totale minime.

Modelarea proceselor de transfer de masă

O atenţie deosebită s-a acordat concomitent modelării fizice şi studiului teoretic al hidrodinamicii şi eficienţei transferului de masă, în special pentru aparatura de tip coloană cu talere sau cu umplutură.

Formularea problemelor de modelare a fost făcută, în cazul operaţiilor de transfer de masă, în variantele de simulare cu scopul stabilirii performanţei separării în coloane, lucrînd cu număr de talere teoretice fixat şi regim de lucru dat şi de dimensionare, cu scopul determinării numărului de talere teoretice pentru o separare cerută şi condiţii de lucru cunoscute.

În prezent, se constată tendinţa elaborării sistemelor de programe complexe, atît pentru forma de simulare, cît şi pentru cea de dimensionare, aplicabile întregii game de tipuri de operaţii de transfer de masă, precum şi a metodelor şi programelor cu optimizare.

Au fost continuu diversificate tipurile de dispozitive interne ale aparatelor de tip coloană, în scopul intensificării procesului de contactare a fazelor, elaborîndu-se concomitent metode de calcul hidrodinamic şi de calculul eficienţei lor şi acordîndu-se o atenţie deosebită tipizării talerelor şi umpluturilor.

Modelarea proceselor de reacţie chimică

Proiectarea şi exploatarea reactoarelor implică frecvent elaborarea atît a modelului static, cît şi a modelului dinamic, cu considerarea concomitentă a fenomenelor de transfer de masă, moment şi căldură, alături de cinetica reacţiilor chimice complexe, ducînd la probleme de modelare fizică şi matematică combinată. Transpunerea rezultatelor cercetării de laborator şi din pilot la scară mare, de obicei, nu poate fi făcută

direct, datorită strînsei dependenţe a modului şi condiţiilor de desfăşurare a reacţiei, de dimensiunile reactorului, de geometria sa, de timpul optim de contactare între faze, pentru a se realiza transformările moleculare urmărite, de curgerea dinamică a maselor moleculare nou formate, de caracteristicile de stabilitate.

Modelarea matematică a reactoarelor s-a dovedit a fi foarte utilă pentru reducerea volumului de experimentări şi, în numeroase cazuri, este singurul mijloc cu grad de fiabilitate corespunzător pentru realizarea transpunerii la scară industrială a proceselor de reacţie.

Generarea datelor de calcul necesare modelelor matematice

Testarea şi utilizarea modelelor matematice şi a programelor pentru operaţiile fizice şi procesele chimice nu este posibilă, dacă nu s-a asigurat furnizarea tuturor datelor de intrare şi de calcul. Între acestea, un loc important îl deţin proprietăţile fizice şi termodinamice ale componenţilor puri şi ale amestecurilor lor, care constituie fluxurile prelucrate în utilajele în care au loc procesele respective.

Programele pentru calculul acestor caracteristici, concepute pentru a funcţiona independent sau încadrat în programe de ansamblu, includ metode pentru patru categorii de proprietăţi: volumetrice, termice, de transport şi de echilibru de fază. Ele pot avea la bază metode specifice unor componente şi amestecuri, diagrame transpuse în formă analitică sau metode general aplicabile, plecînd de la proprietăţile critice şi structura moleculară, cu luarea în consideraţie sau neglijarea îndepărtării de la starea ideală, proprietăţi diversificate în funcţie de domeniul de aplicaţii şi precizie.

Construirea băncilor de date complexe şi a programelor pentru determinarea proprietăţilor fizico-chimice ridică probleme speciale legate de selecţionarea metodelor de calcul sau a sursei datelor, organizarea eficientă şi decizia asupra compromisurilor ce se pot face între precizie, generalitate şi volum de calcul.

O altă categorie de date necesare funcţionării programelor este cea a datelor tipizate, standardizate şi catalogate, privind dimensiunile constructive ale utilajelor, în care se desfăşoară procesele modelate şi datele cu caracter economic (costuri de materiale, ansamble şi subansamble, utilităţi etc.) care includ relaţiile de calcul ale acestora sau date tabelate.

Optimizarea proceselor cu ajutorul modelelor matematice

Îmbogăţirea continuă a bibliotecilor de modele matematice şi programe pentru o mare gamă de tipuri de procese unitare, dezvoltarea continuă a bazelor teoretice şi experimentale pentru noi modele, posibilitatea de a genera datele necesare execuţiei calculelor şi progresele realizate în domeniul mijloacelor de calcul electronice de mari performanţe, au creat condiţiile de trecere la o etapă mai complexă a activităţii de elaborare a metodelor moderne de fundamentare ştiinţifică a deciziilor: analiza instalaţiilor tehnologice în ansamblu.

Dimensionarea instalaţiilor chimice cu utilizarea succesivă a modelelor matematice ale proceselor unitare din componenţa schemei tehnologice, chiar cu avantajele prezentate de utilizarea calculatoarelor electronice, nu se poate aplica eficient schemelor complexe. Majoritatea instalaţiilor întîlnite în practica industrială prezintă scheme complex interconectate, în care, în afara dispunerilor seriale sau ramificate ale utilajelor, intervin recirculări de materie şi energie, în scopul măririi randamentelor de transformare.

Simularea instalaţiei, privită ca un ansamblu unitar, cu luarea în consideraţie a unui număr cît mai mare de parametri, care determină performanţa sa tehnico-economică, în mai multe variante atît pentru schemă, cît şi pentru fiecare utilaj în parte, prezintă o actualitate marcantă devenind posibilă datorită progreselor realizate în domeniul modelării matematice şi tehnicii de calcul.

Realizarea sistemelor de programe de simulare poate fi abordată în trei modalităţi diferite:

1. Elaborarea programelor de ansamblu pentru o anumită tehnologie, prezentînd un volum şi durată de elaborare însemnate, fără a putea fi utilizate decît pentru un specific restrîns, dar avînd avantajul unei precizii mai mari la obţinerea rezultatelor, datorită limitării domeniului de studiu şi însuşirii mai uşoare a posibilităţilor ce le oferă.

2. Elaborarea unui sistem de programe specific unei anumite tehnologii cu folosirea de modele matematice de simulare general aplicabile pentru majoritatea operaţiilor unitare, necesitînd, evident, un volum de lucru mai mic.

3. Elaborarea (sau utilizarea) unui sistem de programe general aplicabile, în care fiecare dintre operaţiile unitare şi procesele schemei sînt privite ca module pentru a căror modelare se apelează la programe diversificate sub aspectul rigurozităţii şi domeniului de aplicare; în acest caz, fluxul de informaţie şi modul de prelucrare a datelor sînt standardizate pentru toate elementele schemei.

Chiar dacă în prima formă lucrările au fost abordate pe cea de-a doua cale arătată, se constată că, în prezent, majoritatea sistemelor de programe de simulare cu largă utilizare sînt din ultima categorie.

Un loc aparte îl ocupă programele complexe specializate pentru dimensionarea unor scheme tehnologice, în care se realizează acelaşi tip de operaţie, în mai multe agregate interconectate în mod variat, cum este cazul instalaţiilor de rectificare pentru separarea amestecurilor multicomponente în mai multe coloane, al instalaţiilor de evaporare cu efect multiplu, comprimării şi separării în trepte a amestecurilor gazoase, instalaţiilor de extracţie în mai multe trepte şi sisteme de reactoare în cascadă.

Un sistem al programelor de simulare include subsistemele principale prezentate schematic în figura 2.

Subsistemul executiv central, coordonează funcţionarea întregului ansamblu.

Programele de intrare-ieşire asigură citirea şi convertirea datelor de intrare, permiţînd verificarea şi corectarea lor şi asigură tipărirea rezultatelor.

Subsistemul programelor pentru calculul modulelor sistemului şi calcule auxiliare acestora include, în afara programelor de simulare a operaţiilor fizice şi a proceselor chimice, o serie de alte programe, subprograme, subrutine pentru calculul unor operaţii simple, pentru calcule cu specific matematic şi de

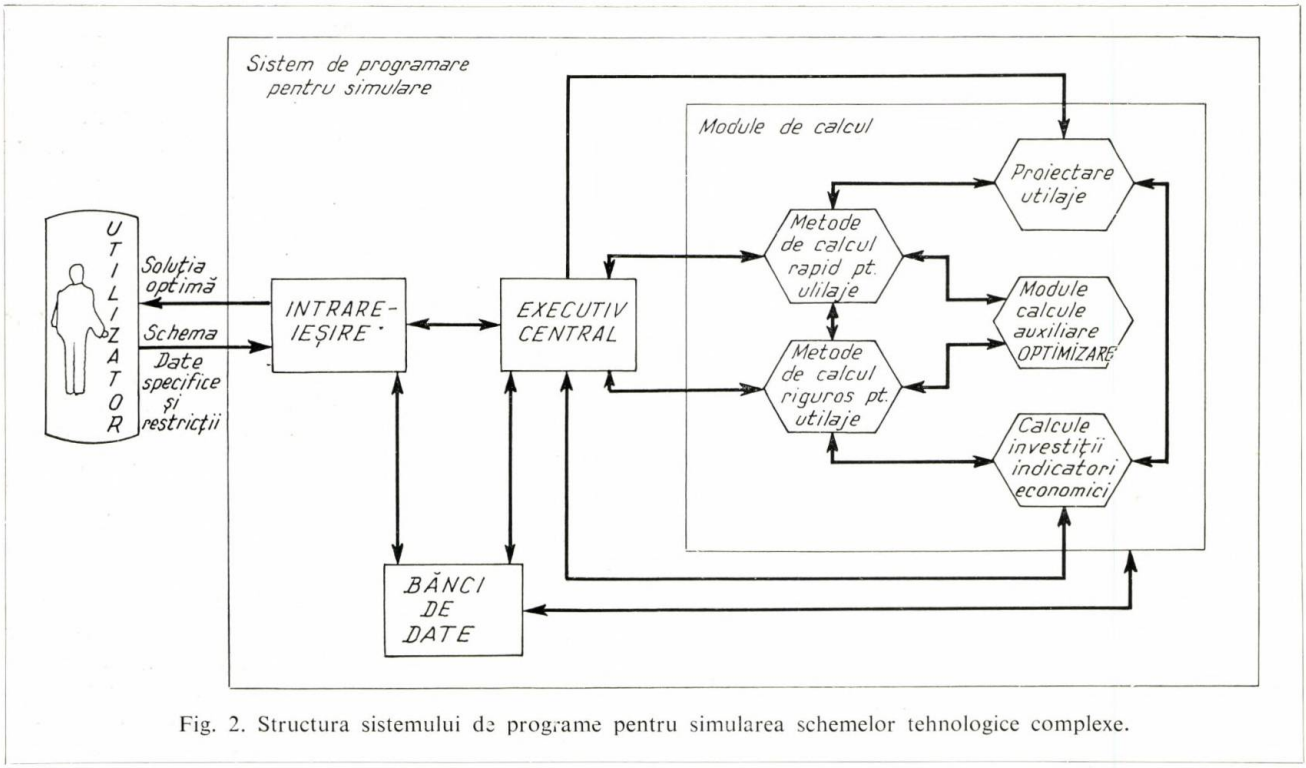


Fig. 2. Structura sistemului de programe pentru simularea schemelor tehnologice complexe.

optimizare, prin metode clasice sau programare matematică etc.

Subsistemul băncilor de date și al programelor necesare generării datelor de calcul asigură furnizarea datelor din următoarele categorii principale:

— proprietăți fizico-chimice;

— gradul de utilitate-marketing și fiabilitatea produselor ca elemente generale necesare luării de decizii;

— date tehnico-economice;

— date standardizate, tipizate, catalogate;

— date auxiliare diverse privind performanța unor utilaje și instalații existente, indicatorii tehnico-economici ai acestora, rezultatele testărilor experimentale etc.

Sistemele programelor de simulare general-aplicabile prezintă și dezavantaje: cost inițial ridicat, întreținere permanentă și reactualizare periodică, personal calificat pentru elaborare și aplicare și utilizarea unor sisteme de calcul electronic din categoria celor cu performanțe foarte ridicate. Aplicațiile specifice necesită completarea unor părți ale acestor sisteme. Se constată, însă, din practica de utilizare că în condițiile asigurării unei exploatări competente și complete ca și în condițiile bunei colaborări între utilizator și executantul aplicației, posibilitățile de fundamentare a deciziilor în condiții de reducere a gradului de risc și incertitudine într-o măsură însemnată justifică proiectarea și realizarea lor.

Un interes deosebit se acordă rezolvării prin metode eficiente a problemelor de planificare rațională, control și urmărire a elaborării proiectelor, cu scopul intensificării ritmului de execuție, asigurînd, totodată, atingerea de indicatori calitativ superiori și folosirii în condiții optime a resurselor materiale și umane.

În acest sens, în industria chimică s-a impus în ritm rapid utilizarea metodei drumului critic cu folosirea de programe elaborate pentru sisteme de calcul electronice, pentru efectuarea graficelor de execuție a lucrărilor de proiectare de mare complexitate și volum, caracteristice ramurii, în mai multe variante de analiză și cu scopul reducerii termenelor de punere în funcțiune și de determinare a activităților critice.

În paralel cu perfecționarea sistemelor de programe destinate analizei schemelor tehnologice în vederea optimizării, plecînd de la experiența acumulată în domeniul modelării matematice cu optimizare și practica industrială, ingineria chimică modernă a abordat recent obiective de mai mare exigență printre care sinteza schemelor tehnologice optime. Acest nou domeniu de studiu îmbină modelarea matematică pe baze teoretice cu metode heuristice, făcînd apel la experiență și la mijloacele și tehnicile de calcul perfecționate.

Resursele de care dispunem pentru realizarea unui proces tehnologic sînt fondurile bănești, forța de muncă, materiile prime și produsele intermediare, nivelul capacității instalației, profilul ei și timpul, tehnica de realizare a instalațiilor și a aparatelor, montare și punere în funcțiune cu personal calificat.

Este necesar să fie satisfăcute cererile de produse finite în condițiile calitative și cantitative date, determinînd valorile variabilelor controlabile ale procesului care asigură eficiența sa economică, cu respectarea restricțiilor sale specifice și a celor dictate de politica economică adoptată. Aceasta este enunțarea generală a problemei de programare matematică prezentată formal în figura 3, pentru care metodele cercetării operaționale și ale teoriei optimizării furnizează calea de rezolvare.

Soluționarea acestei probleme implică, după parcurgerea etapei de modelare matematică, alegerea criteriului de eficiență și stabilirea expresiei sale matematice concrete, în funcție de variabilele procesului; acesta poate fi: beneficiul, costurile de fabricație sau randamentul procesului.

RESTRICȚII

$$f_i(x_1, \ldots, x_n) \{\leqslant, =, \geqslant\} b_i$$

CRITERIU DE OPTIMIZAT

$$\min (\max)\ Z = \varphi(x_1, \ldots, x_n)$$

$$i = 1, \ldots, m$$

NOTAȚII

b_i — termeni liberi
Z — criteriu de eficiență
x — variabilele sistemului

Fig. 3. Formularea problemei generale de programare matematică.

Stabilirea expresiei criteriului de optimizat sau ale mai multor forme conceptuale ale acestuia este asistată de modelarea economică a procesului.

Ultima etapă în rezolvarea problemei de optimizare a procesului tehnologic este determinarea extremului criteriului de eficiență — minim sau maxim.

Metodele teoriei optimizării pot fi grupate astfel:

Prima categorie — a metodelor analitice — include tehnici de determinare a extremului prin procesele clasice aplicabile în cazul în care funcția de optimizat este exprimată analitic și variabilele independente de care depinde sînt în număr relativ redus.

A doua categorie de metode de optimizare folosesc programarea matematică, fiind caracterizate prin obiectivul cu caracter economic, în care se urmărește determinarea extremului criteriului de eficiență în condițiile respectării restricțiilor impuse de sistem. Modelul matematic respectiv poate fi determinist sau stochastic.

Un loc deosebit de important îl ocupă programarea liniară aplicabilă criteriului de optimizat liniar și restricțiilor liniare, valorile variabilelor fiind numai ne-negative; rezolvarea acestui gen de probleme se poate face cu algoritme general-aplicabile (ca algoritmul simplex), foarte larg utilizate pentru programarea optimă a producției și a transporturilor, stabilirea profilului optim de fabricație, alocarea optimă a resurselor și soluționarea modelelor de control optim cu ajutorul calculatorului de proces. Formularea matematică a problemei de programare liniară este prezentată în figura 4.

Un loc deosebit îl are principiul enunțat de Bellman, al programării dinamice, conform căruia o strategie optimă are proprietatea că, indiferent care sînt starea și decizia inițială, deciziile următoare trebuie să constituie o politică optimă, în raport cu starea rezultată din prima decizie. În figura 5 se prezintă relația formală de recurență, care exprimă principiul citat pentru un proces serial cu multe stadii.

Stadiul, un concept real sau abstract pentru descrierea sistemelor discrete, poate fi un utilaj, un agregat sau o parte reală sau abstractă a acestora. Aplicabilă proceselor care se desfășoară în multe trepte, cu stadii avînd modele matematice neliniare și cu specific diferențiat între ele, programarea dinamică transformă problema de optimizare cu multe stadii în mai multe probleme de optimizare cu un stadiu.

Flexibilitatea metodei face ca ea să prezinte un interes deosebit pentru rezolvarea problemelor de optimizare a instalațiilor chimice cu multe stadii.

A 3-a categorie de metode de optimizare sînt metodele de tip „cu gradient", aplicabile cînd forma analitică a funcției de eficientă nu este cunoscută. Ele se bazează pe principiul explorării organizate a spațiului soluțiilor, prin determinarea acelor valori ale variabilelor independente care duc la cea mai mare variație a funcției de eficiență (prin deplasarea pas cu pas în direcția gradientului ortogonal la suprafața conturului în punctul dat).

O ultimă categorie de metode de optimizare o constituie metodele statistice utilizate, în general, la optimizarea planificării experimentărilor. În actuala concepție asupra activității sale, ingineria chimică folosește toată gama de metode de optimizare statică și dinamică și în acest domeniu cîmpul de dezvoltare de noi tehnici și aplicații este larg deschis în perspectivă.

Optimizarea regimului de funcționare a proceselor tehnologice este și obiectivul modelării matematice în regim dinamic care stă la baza programelor de conducere cu ajutorul calculatoarelor de proces.

În afara realizării unei eficiențe economice sporite, a unor indici calitativi superiori de producție,

RESTRICȚII

$$\sum_{\substack{j=1 \\ x_j \geqslant 0}}^{n} a_{ij} x_j \{\leqslant, =, \geqslant\} b_i$$

CRITERIU DE OPTIMIZAT

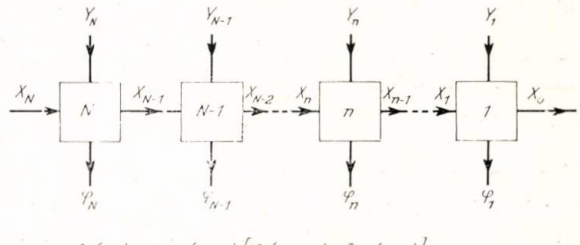
$$\min (\max)\ Z = \varphi(x_j) = \sum_{j=1}^{n} c_j x_j$$

$$i = 1, \ldots, m\ ;\ j = 1, \ldots, n$$

NOTAȚII

c_j; a_{ij} — coeficienți numerici
b_i — termeni liberi
Z — criteriu de eficiență
x — variabilele sistemului

Fig. 4. Formularea problemei de programare liniară.



$$f_n(x_n) = \min_{y_n} (\max) \left[\varphi_N(x_n, y_n) + f_{n-1}(x_{n-1}) \right]$$

Fig. 5. Formularea problemei de programare dinamică:
x — variabile de stare (vectori); y — variabile de decizie (vectori); φ_N — criteriu de optimizat pentru stadiul n; f_n — valoarea optimă pentru criteriul de optimizat pentru stadiile $1 \ldots n$.

aceste metode moderne de automatizare permit studiul aprofundat al tehnologiei, stabilirea fazelor critice ale procesului și culegerea datelor de proiectare privind caracteristicile fluxurilor de materiale și performanța utilajelor legate de geometria lor.

Realizări în domeniul modelării matematice în industria chimică din R.S.R.

Ritmul de dezvoltare a industriei chimice în țara noastră a cunoscut o creștere impetuoasă prevăzută și pentru cincinalul următor. Activitatea de inginerie chimică are o contribuție importantă la asigurarea realizării sarcinilor ce revin industriei chimice și care se concretizează prin elaborarea proceselor tehnologice în faza de laborator, pilot sau industrială, întocmirea de documentații de proiectare pentru instalații realizate pe bază de cercetări proprii noi sau tehnologii existente, pregătirea și specializarea inginerilor și elaborarea de lucrări la nivel tehnico-științific ridicat, cu caracter original și strîns legate de practica industrială în cadrul pregătirii doctoranzilor. Această activitate s-a desfășurat pînă în prezent în cadrul institutelor de cercetare și proiectare, grupelor și centralelor industriale din sectorul chimiei și din cadrul institutelor de învățămînt superior. Principalele preocupări pe această linie sînt următoarele:

— intensificarea operațiilor fizice și chimice și realizarea de utilaje cu performanțe ridicate în exploatare;

— transpunerea rezultatelor de la scară experimentală la cea industrială, cu ajutorul modelării matematice;

— realizarea de separări dificile a substanțelor de înaltă puritate din amestecuri complexe;

— executarea unor operații în condiții extreme;

— înlocuirea unor procedee discontinue cu procedee continue;

— elaborarea de modele matematice și programe pentru proiectarea instalațiilor cu ajutorul calculatoarelor electronice.

În dezvoltarea în continuare a industriei chimice se impune folosirea, într-o măsură mult mai mare decît pînă în prezent, a modernizării tehnologiilor existente și aplicarea celor bazate pe cercetări proprii, în scopul reducerii importurilor de licențe, know-how-uri și documentații și al intensificării exportului de instalații chimice și licențe.

Activitatea de inginerie chimică bazată pe utilizarea metodelor moderne de fundamentare a deciziilor trebuie să-și asume noi sarcini în viitor și, în acest sens, în cadrul industriei chimice s-au prevăzut măsuri organizatorice rezultate din studiul și analiza unor documentații de specialitate într-un cerc larg de specialiști din cercetare, proiectare, exploatare și învățămînt.

La începutul anilor '60, în cadrul institutelor de proiectare ale chimiei s-au elaborat noi norme și prescripții de calcul și s-au reactualizat cele existente pentru principalele categorii de operații unitare, bazate pe selecționarea metodelor de calcul cunoscute și încadrate în acțiuni mai largi de tipizare.

În cea de a doua jumătate a aceleiași decade, s-au constituit și s-au eșalonat colective de lucru de specialitate, în scopul introducerii metodelor moderne de proiectare în cadrul activității institutelor. Aceste colective își desfășoară activitatea în următoarele direcții principale:

— prelucrarea operativă a lucrărilor de cercetare din laborator și transpunerea la scară industrială în utilaje și flux tehnologic optime;

— elaborarea sistemelor de programe pentru calcule cu specific economic, în vederea realizării eficienței maxime;

— elaborarea unor concepții moderne în dimensionarea suprafețelor și a volumelor construite, utilizarea maximă a terenului, scurtarea circuitelor de utilități și automatizarea cu un minimum de trasee;

— elaborarea instrucțiunilor de funcționare a instalațiilor tehnologice, mecanice, electrice și de automatizare;

— elaborarea de modele matematice și programe necesare activității de proiectare;

— execuția de calcule cu ajutorul programelor;

— organizarea dotării cu mijloace de calcul și pregătirea personalului de specialitate;

— organizarea științifică a conducerii unităților industriale.

Desfășurarea activității de modelare matematică în cadrul institutelor de proiectare și dotarea acestora cu mijloace de calcul electronic propriu sau asigurarea accesului la sisteme de calcul corespunzătoare a dus la elaborarea unei bogate game de programe pentru dimensionarea aparaturii de transfer de căldură, calculul operațiilor de rectificare a amestecurilor multicomponente, modelarea matematică a unor procese de reacție, calculul pierderilor de presiune în rețele de conducte, dimensionări mecanice și calcule de indicatori economici și devize.

Introducerea metodelor moderne de proiectare în acest sector contribuie la ridicarea nivelului calitativ al proiectelor și la realizarea economiilor de materiale de construcții, materii prime și resurse energetice și vine în sprijinul acțiunilor de elaborare a proiectelor tip și a utilizării utilajelor tipizate.

Au fost constituite biblioteci de programe aflate în permanentă extindere, cu ajutorul cărora s-au dimensionat numeroase utilaje, construcții și instalații industriale pentru obiective din sectoarele chimiei organice și anorganice de bază, petrochimiei, chimiei de sinteză și prelucrării petrolului.

Utilizarea de modele fizice în formă de machetă la proiectarea instalațiilor s-a generalizat și are drept rezultat elaborarea unor proiecte de montaj și construcții de calitate superioară, iar machetele de plan general asigură o coordonare corespunzătoare a ansamblului platformelor și a instalațiilor industriale, o economie importantă a suprafețelor și volumelor construite, reducerea la maximum a terenului utilizat, scurtarea traseelor în sistemul de alimentare cu utilități și automatizare. O preocupare importantă o constituie tipizarea geometriei utilajelor și subansamblelor, tipizare care permite alegerea tipurilor constructive ce asigură economii de materiale metalice și este un instrument necesar aplicării metodelor moderne de calcul și optimizare.

Inginerii chimiști, mecanici, electroniști, economiști din sector au participat prin conferințe și comunicări la sesiuni de lucrări organizate de Consiliul

Național al Inginerilor și Tehnicienilor pe linia utilizării metodelor moderne în activitatea de proiectare.

În cadrul Centrului de documentare al MICh s-au elaborat în mod organizat materiale documentare pe temele utilizării calculatoarelor electronice, matematici aplicate și inginerie chimică, organizare științifică a producției și a muncii.

În domeniul modelării matematice în ingineria chimică trebuie subliniată colaborarea cu institutele de învățămînt superior, cu care s-au încheiat contracte pentru lucrări de specialitate și în cadrul cărora inginerii chimiști se pregătesc sau au finalizat teze de doctorat ce reprezintă contribuții valoroase în această direcție.

Trebuie subliniat caracterul multidisciplinar al ingineriei chimice, necesitatea unei cooperări strînse între inginerii chimiști, mecanici, electricieni, electroniști, automatiști, fizicieni și chimiști, matematicieni și economiști, specialiști în domeniul calculului electronic, ciberneticii de procese și gestiune.

În anul 1973 a luat ființă „Centrul de calcul al industriei chimice", cu profil de activitate complexă atît pe linia realizării de sisteme de conducere și prelucrare de date cu mijloace automate, cît și în domeniul cu caracter tehnico-științific cu marcată specialitate de ramură, cum sînt:

— elaborarea unui amplu sistem de programe pentru simularea și dimensionarea instalațiilor chimice cu scheme complexe, cu scopul optimizării soluțiilor de proiectare și a parametrilor de funcționare a lor;

— elaborarea de modele matematice în regim static și dinamic pentru dimensionări de agregate și utilaje complexe;

— coordonarea activității de elaborare a modelelor moderne de luare a deciziilor și utilizare a acestora;

— coordonarea, organizarea și elaborarea lucrărilor pregătitoare implementării cu calculatoare electronice pentru conducerea optimă a proceselor tehnologice;

— coordonarea activității de tipizare a metodelor de calcul și a programelor;

— integrarea programelor existente și a celor ce se vor întocmi în cadrul colectivelor de specialitate din institutele de cercetare și proiectare și a celorlalte unități din sectorul chimiei în sistemul de programe complexe, care se vor utiliza în comun de către toți cei interesați;

— colaborarea cu institutele de proiectare și cercetare și cu centralele industriale în vederea creării, organizării și întreținerii băncilor de date de calcul;

— coordonarea organizării și participării la activitatea lucrărilor organismelor CAER de specialitate (temele 7, 8 și 12), precum și la colaborări cu organisme specializate din țările CAER sau alte țări;

— coordonarea colaborării cu institutele de învățămînt superior și cu alte unități specializate din țară, în vederea introducerii metodelor moderne de calcul;

— colaborarea cu unitățile industriale pentru elaborarea de studii de fezabilitate, prognoză și marketing, pentru produse și procedee ale industriei chimice;

— coordonarea activității de pregătire a cadrelor de specialitate;

— prelucrarea automată a informațiilor documentare.

Tendințe în activitatea de modelare matematică

Considerăm că preocupările activității de modelare ca instrument al ingineriei chimice trebuie să fie în concordanță cu tendințele manifestate pe plan mondial, și anume:

— elaborarea modelelor și a sistemelor programe pentru aplicații de simulare și optimizare a proceselor chimice complexe;

— modelarea riguroasă a reactoarelor complexe, lucrînd în regim staționar și nestaționar;

— modelarea proceselor catalitice în strat fluidizat;

— aplicarea metodelor de optimizare statistice la programarea experimentărilor;

— elaborarea sistemelor de programe pentru calculul proprietăților fizico-chimice, pentru sisteme de conducte supuse unei game variate de sarcini statice și la vibrații;

— modelarea proceselor de separare prin transfer de masă a amestecurilor neideale;

— analiza și modelarea proceselor nestaționare;

— modelarea coloanelor de rectificare cu fluxuri termice, interconectate, cu mare eficiență;

— utilizarea programării dinamice, ca metodă de optimizare a sistemelor cu multe stadii;

— sinteza schemelor tehnologice optime;

— folosirea unei game largi de calculatoare, în funcție de specificul problemei și etapa de modelare;

— tipizarea metodelor de calcul;

— pregătirea prin specializare a cadrelor în domeniul modelării matematice și cercetării operaționale pentru un număr cît mai mare de ingineri chimiști;

— organizarea de bănci cu date de calcul cu fiabilitate ridicată;

— efectuarea curentă a studiilor de fezabilitate;

— analiza riscurilor și incertitudinilor, în funcție de gradul de cunoaștere a problemei;

— optimizarea profilelor, amplasamentelor și a capacităților de producție;

— modelarea hidrodinamicii aparaturii chimice;

— folosirea calculatoarelor de mare capacitate pentru elaborarea operativă a modelelor matematice de mare complexitate;

— modelarea problemelor de planificare a proiectării și producției prin metoda drumului critic.

În concluzie, trebuie subliniat rolul deosebit de important pe care îl are modelarea matematică pentru optimizarea proceselor tehnologice atît la faza de proiectare a instalațiilor tehnologice, cît și după punerea lor în funcțiune, pentru realizarea de tehnologii noi, competitive din punct de vedere economic, prin scurtarea ciclului de cercetare — inginerie chimică — proiectare — realizarea industrială.

▲ ▲ ▲ ▲

* * * CRONICĂ * * *

ADUNAREA GENERALĂ A FEDERAȚIEI MONDIALE A ORGANIZAȚIILOR DE INGINERI ȘI CONFERINȚA INTERNAȚIONALĂ DE PROTECȚIE A MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR.

Între 17 și 20 septembrie 1973, a avut loc la sediul Centrului inginerilor americani din New York a 4-a adunare generală a Federației mondiale a organizațiilor de ingineri. Cu acest prilej s-au desfășurat și conferințe internaționale de protecție a mediului înconjurător.

Au participat specialiști de frunte din 33 de țări, membri naționali ai federației, precum și reprezentanți ai unor organizații internaționale, ca FEANI (Europa), FNE (țările arabe) UPADI (cele două Americi) EUSEC (Europa de vest) CEC (Commonwelth-ul britanic).

Lucrările conferinței au cuprins comunicări privind protecția mediului înconjurător în industria chimică și prelucrarea țițeiului, agriculturii, energiei, a industriei siderurgice și extracția metalelor neferoase.

Referatele prezentate, și discuțiile purtate au arătat preocupările existente în țările cu o industrie dezvoltată, cît și în țările în curs de dezvoltare, pentru studierea aspectelor economice și sociale rezultate din poluarea mediului înconjurător relevînd totodată o serie de date statistice importante, de un deosebit interes.

Astfel, s-a constatat că mediul înconjurător este afectat printr-o poluare avansată provenită din eliminarea în atmosferă a unor cantități impresionante — de 200—300 mil. t aerosoli, cu efecte negative asupra omului și mediului, prin modificări aduse micro- și macroclimatului.

Se consideră că la un conținut mediu de 1% sulf în combustibilii utilizați frecvent — cărbuni și țiței — se elimină, anual prin arderea lor, circa 150 mil. t bioxid de sulf.

A fost analizat aspectul economic al substituirii cărbunilor prin produși petrolieri, în vederea reducerii poluării cu bioxid de sulf, legat de costurile necesare desulfurării fracțiunilor grele din țiței.

Discuțiile au evidențiat necesitatea coordonării eforturilor în vederea evitării poluării prin eliminarea surselor, și prin valorificarea unor cantități importante de produse, ca: bioxid de sulf, solvenți organici, cenuși, deșeuri diverse cu conținut în substanțe utile (zinc, staniu, titan, fier, molibden etc.).

Din punct de vedere economic, valorificarea acestor surse de poluare ar avea efecte superioare cheltuielilor necesitate de reținerea lor asigurîndu-se totodată o corespunzătoare protecție a mediului înconjurător.

Întreaga omenire este pusă astăzi în fața unei situații, cînd poluarea în unele centre urbane aglomerate și în unele regiuni puternic industrializate a devenit alarmantă și cînd se impune o schimbare esențială a opticii în tratarea acestei probleme, în sensul accentuării prevenirii poluării și nu a epurării mediului de substanțele nocive.

Combaterea poluării pe teritoriile industriale ale uzinelor trebuie să constituie o preocupare atît pentru protecția condițiilor în întreprinderile respective, cît și a mediului înconjurător, centre populate, terenuri agricole, cultivate, monumente ale naturii sau de artă etc.

Se consideră o sarcină de mare răspundere a conducerilor institutelor de proiectare și a conducerii uzinelor, de a cunoaște în amănunt nocivitățile și compoziția lor, cantitățile de substanțe nocive eliminate în atmosferă, apă și sol, soluțiile pentru eliminarea lor și eficacitatea instalațiilor adoptate.

Acest lucru nu va putea fi posibil fără o bună organizare a laboratoarelor uzinale, dotarea lor cu personal calificat și aparatură corespunzătoare, pentru controlul și determinarea continuă a necesităților.

Se consideră că problema reținerii suspensiilor sub formă de particule sau praf a fost rezolvată cu mijloacele de combatere relativ cunoscute: dezprăfuitoare mecanice, dezprăfuitoare electrostatice dezprăfuitoare cu strat filtrant sau saci și dezprăfuitoare hidraulice.

Problema cea mai complexă o constituie gazele. Ele se prezintă cu compoziții chimice variate pentru care reținerea implică procese complexe și materiale cu rezistență specifică.

S-a considerat corespunzătoare gruparea acestor gaze nocive, eliminate din procesele tehnologice, în compuși cu sulf, oxid de azot, vapori de hidrocarburi și gaze arse încărcate cu CO_2, Cl, Co și derivați ai fluorului.

Desigur, această grupare are în vedere poluanții eliminați în cantitățile cele mai mari, fără a fi limitată numai la aceștia.

O importantă atenție s-a acordat poluării mediului în legătură cu situația apelor și alimentației animalelor, peștilor și, în ultima fază omul, de pesticidele aplicate în agricultură și care, așa cum se știe, au dus în unele cazuri — al produselor cloroderivate — la suspendarea utilizării lor. Acest aspect este astăzi studiat în toată lumea, de către țările dezvoltate din punct de vedere al agriculturii și creșterii animalelor și se acordă o atenție deosebită găsirii de noi substanțe cu efecte insecticide, dar cu efecte reduse sau neutre față de mediu și om.

O problemă încă nerezolvată este aceea a eliminării deșeurilor de materiale plastice și resturi de cauciuc, care vor constitui în curînd importanta sursă de poluare.

Ca o concluzie generală a conferinței s-a desprins preocuparea deosebită ce se acordă în lumea întreagă eliminării poluării mediului, atît în țările dezvoltate, cît și în țările în curs de dezvoltare.

Se accentuează studierea economică a luptei împotriva poluării, pornind de la proiectarea uzinelor și modul de exploatare al instalațiilor, pînă la valorificarea integrală a substanțelor nocive, dar care pot constitui produse valoroase.

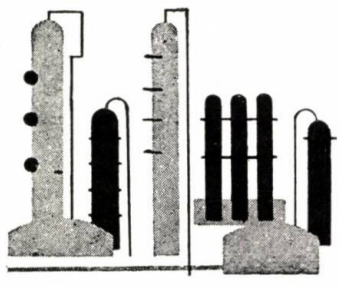
Cercetările trebuie să se îndrepte spre găsirea de tehnologii cu valorificare complexă a materiilor prime, pentru eliminarea deversării în apă sau aer a unor deșeuri nocive și găsirea de produse pesticide cu efecte poluante reduse.

Mediul înconjurător, fiind în sistem dinamic și nu static, autoritățile trebuie să-și îndrepte preocuparea în sensul reducerii totale a surselor de poluare, reducerea reziduurilor industriale și reglementarea amplasării unităților industriale în afara zonelor populate sau cu intensă producție agricolă.

Se menționează că această conferință a ridicat probleme privind protecția mediului înconjurător și a reușit ca în numai două zile să creeze un climat favorabil studierii în viitor a celor mai bune procedee și găsirea celor mai eficace metode de depoluare.

Mediul înconjurător este astăzi în atenția tuturor țărilor și dezvoltarea impetuoasă, pe care o ia industria în toată lumea, impune luarea celor mai bune măsuri.

A. CONSTANTINESCU



Zenaida Cojocaru, Elena Chindriş şi C. Nistor

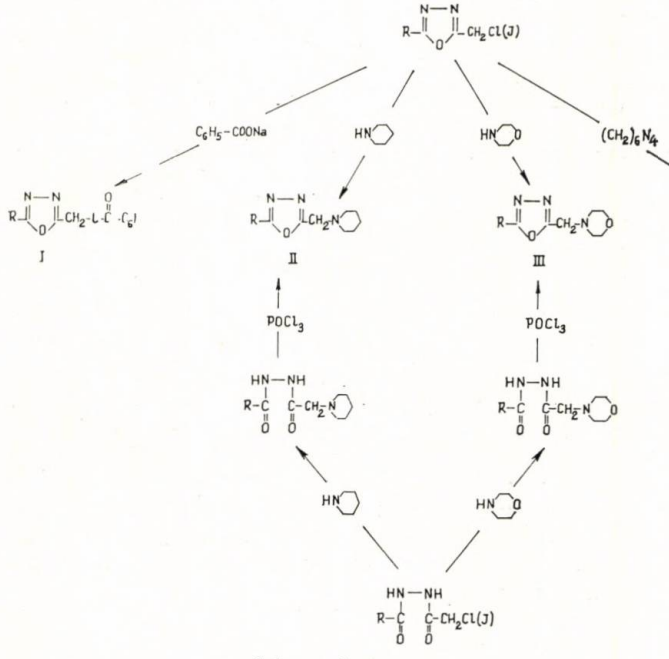
Cercetări în seria unor eterocicli pentagonali cu azot.

VI. Asupra reactivităţii unor 2-R-5-clor (iod)-metil-1,3,4-oxadiazoli

Într-o lucrare anterioară [1] s-a sintetizat o serie de 2-R-5-clor(iod)-metil-1, 3, 4-oxadiazoli şi s-a studiat comportarea lor în diferite reacţii şi comportarea faţă de celula vegetală şi microbi, comparativ cu compuşii corespunzători aciclici N-acil-N'-clor (iod) acetil-hidrazine.

Studiul comportării acestor compuşi, bazat pe mobilitatea halogenului, prezintă importanţă pentru obţinerea unei game variate de derivaţi cu atît mai mult, cu cît aceasta, în seria oxadiazolului, nu s-a studiat pînă în prezent.

În continuarea cercetărilor, în această lucrare s-a studiat comportarea 2-R-5-clor(iod) metil-1,3,4-oxadiazolilor faţă de benzoat de sodiu, amine secundare ciclice (morfolină, piperidină) şi în reacţia Sommelet.



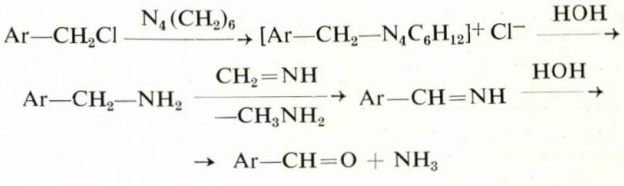
Schema 1:
Reactivitatea unor 2-R-5-clor (iod)-metil-1, 3, 4- oxadiazoli.

După cum se poate vedea în schema 1, prin condensarea cu benzoat de sodiu s-au obţinut esterii corespunzători (I), prin condensare cu piperidină, compuşii II, iar cu morfolină compuşii III.

Aceştia din urmă (II şi III) se pot obţine şi prin ciclizarea N, N'-diacil-hidrazinelor corespunzătoare, preparate într-o lucrare anterioară [1], prin condensarea N-acil-N'-clor(iod) acetil-hidrazinelor cu morfolină, respectiv piperidină. Trebuie să se menţioneze că, din punctul de vedere al randamentului şi purităţii, este mai avantajoasă condensarea 2-R-5-clor(iod) metil-1, 3, 4-oxadiazolilor cu morfolină, respectiv piperidină, decît ciclizarea N, N'-diacil hidrazinelor corespunzătoare cu $POCl_3$, deoarece separarea din mediul a 1, 3, 4-oxadiazolilor cu substituienţi bazici prezintă, în general, dificultăţi.

În continuare, bazaţi pe reactivitatea halogenului din 2-R-5-clor(iod)-metil-1, 3, 4-oxadiazoli s-a încercat condensarea acestor compuşi cu urotropină, în vederea aplicării reacţiei Sommelet [2], pentru obţinerea 2-R-5-formil-1,3,4-oxadiazolilor. În toate cazurile, sărurile de urotropină (IV) s-au obţinut uşor şi cu randamente bune, atît de la clor, cît şi de la iod derivaţii corespunzători.

Încercările de a obţine 2-R-5-formil-1, 3, 4-oxadiazolii corespunzători, aplicînd metoda fără izolarea sării de urotropină sau prin intermediul sării de urotropină, nu au dus la obţinerea aldehidelor respective. Aceste rezultate sînt în concordaţă cu cele obţinute în seria imidazolului (3) şi a tiadiazolului (4) şi confirmă concluzia referitoare la poziţia grupării halometil pe nucleul eterociclic, în sensul că, atunci cînd gruparea halometil este legată de un atom de carbon, situat între doi eteroatomi, în cazul nostru —N=C—O—, reacţia Sommelet nu poate fi aplicată, presupunînd că reacţia este oprită în etapa transferului ionului de hidrură sau în stadiul de dehidrogenare a aril-metil-aminei la imina respectivă:



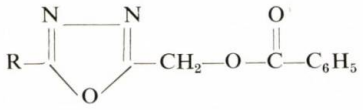
Partea experimentală

5-benzoil-oximetilen — 2-R-1,3,4-oxadiazoli (I)

— 0,01 mol 2-R-5-clormetil-1, 3, 4-oxadiazol (1) şi 1,8 g iodură de potasiu sau 0,01 mol 2-R-5-iodmetil-1, 3, 4-oxadiazol (1) se dizolvă în circa 20 ml dioxan. Se adaugă apoi 1,6 g (0,011 mol) benzoat de sodiu, iar amestecul de reacţie se încălzeşte la reflux timp de 2 ore. Se filtrează fierbinte, soluţia se concentrează, iar reziduul se reia cu puţină apă. Substanţa depusă se filtrează şi se recristalizează

Tabela 1

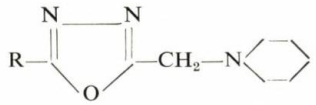
5-BENZOIL-OXIMETILEN-2-R-1,3,4-OXADIAZOLI
FORMULA GENERALĂ



Substanța nr. I	R	Formula și greutatea moleculară	P.t. °C recr. EtOH	N %	
				calculat	găsit
I*a*	C_6H_5—	$C_{16}H_{12}N_2O_3$ 280,280	98—9	9,99	10,02
I*b*	*(p)*Cl—C_6H_4—	$C_{16}H_{11}ClN_2O_3$ 314,625	108—9	8,90	8,85
I*c*	*(p)*O_2N—C_6H_4—	$C_{16}H_{11}N_3O_5$ 325,177	165—7	12,86	13,17

Tabela 2

2-R-5 [PIPERIDIL(1')]-METIL-1,3,4-OXADIAZOLI.
FORMULA GENERALĂ



Substanța nr. II	R	Formula și greutatea moleculară	P.t. °C recr. Et OH diluat	N %	
				calculat	găsit
II*a*	C_6H_5—	$C_{14}H_{17}N_3O$ 243,306	78—9	17,27	17,05
II*b*	*(p)*Cl—C_6H_4—	$C_{14}H_{16}ClN_3O$ 277,751	97—8	15,12	15,07
II*c*	*(p)*O_2N-C_6H_4—	$C_{14}H_{16}N_4O_3$ 288,303	122—3	19,43	19,12

din etanol. Randament 60—65%. Substanțele obținute sînt prezentate în tabela 1.

2-R-5 [piperidil (1')] —metil-1,3,4-oxadiazoli (II)

a) 0,01 mol 2-R-5-clor (iod) metil-1,3,4-oxadiazol și 1,70 (0,02 mol) piperidină se încălzesc la reflux în 20 ml dioxan, circa 3 ore clorhidratul sau, respectiv, iodhidratul de piperidină se filtrează, iar soluția se concentrează pentru îndepărtarea dioxanului.

Reziduul obținut se reia cu puțină apă, iar substanța depusă se filtrează și se recristalizează din apă. Randament, circa 60%.

b) 1 g N-acil-N'-[piperidil (1')] — acetil-hidrazină, obținută prin condensarea N-acil-N'-clor (iod) acetil-hidrazinei cu piperidină (2) se tratează cu 10 ml oxiclorură de fosfor. Amestecul de reacție se încălzește cu precauție la reflux, circa 30 min.

Se distilă oxiclorura de fosfor, iar reziduul se tratează cu gheață, se neutralizează cu amoniac și se extrage cu 20 ml eter de petrol, în fracțiuni de cîte 5 ml. Se îndepărtează eterul, iar reziduul se recristalizează din apă. Randamentul, 40%. Amestecul cu substanță obținută prin metoda *a* nu dă depresiune la topire. Substanțele sintetizate sînt prezentate în tabela 2.

2-R-5 [morfolil(1')]-metil-1,3,4-oxadiazoli(III)

a. Se procedează similar ca în cazul obținerii compușilor II prin metoda *a*, folosind 1,74 g (0,02 mol) morfolină.

b. Se procedează similar ca în cazul preparării compușilor II prin metoda *b*, pornind de la N-acil-N'-[morfolil(1)] — acetil-hidrazină obținută prin condensarea N-acil-N'-clor(iod)acetil-hidrazinei cu morfolină (2).

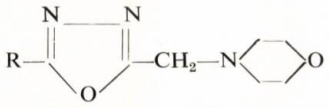
Amestecul substanței obținute prin metoda *a* nu dă depresiune la topire. Substanțele sintetizate sînt prezentate în tabela III.

Clorura (iodura) de 2-R-5(hexametilentetramoniu)-metilen 1, 3, 4-oxadiazol (IV).

— 0,002 mol 2-R-5-clor(iod)metil-1,3,4-oxadiazol și 0,28 g hexametilentetramină se încălzesc timp de 1 oră la reflux în 5 ml cloroform sau etanol absolut. Totul intră în soluție și, în scurt timp, începe să depună o substanță cristalină. Amestecul de reacție se răcește, iar substanța depusă se filtrează și se

Tabela 3

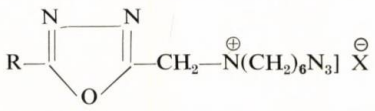
2-R-5 [MORFOLIL(1')]-METIL-1,3,4-OXADIAZOLI.
FORMULA GENERALĂ



Substanță nr. III	R	Formula și greutatea moleculară	P.t. °C recr. H_2O	N %	
				calculat	găsit
III *a*	C_6H_5—	$C_{13}H_{15}N_3O_2$ 245,279	98	17,13	17,31
III *b*	(p)Cl—C_6H_4—	$C_{13}H_{14}ClN_3O_2$ 279,724	99-100	15,02	14,70
III *c*	(p)O_2N—C_6H_4—	$C_{13}H_{14}N_4O_4$ 290,276	137—8	19,30	19,67

Tabela 4

CLORURA (IODURA) DE 2-R-5(HEXAMETILENTETRAMONIU)-METILEN 1,3,4-OXADIAZOLI
FORMULA GENERALÁ



Substanță nr. IV	R	*X*	Formula și greutatea moleculară	P.t. °C recr. Et. OH absolut	N%	
					calculat	găsit
IV *a*	C_6H_5—	Cl—	$C_{15}H_{19}ClN_6O$ 334,807	196—8 (descomp.)	25,10	24,68
IV *a'*	C_6H_5—	J	$C_{15}H_{19}JN_6O$ 426,257	202—4 (descomp.)	19,71	20,30
IV *b*	(*p*)Cl—C_6H_4—	Cl	$C_{15}H_{18}Cl_2N_6O$ 369,252	192—4 (descomp.)	22,76	22,98
IV *b'*	(*p*)Cl—C_6H_4—	J	$C_{15}H_{18}JN_6O$ 470,703	188—90 (descomp.)	18,24	18,76
IV *c*	(*p*)O_2N—C_6H_4—	Cl	$C_{15}H_{18}ClN_7O_3$ 379,804	202—4 (descomp.)	25,81	25,51
IV *c'*	(*p*)O_2N—C_6H_4	J	$C_{15}H_{18}JN_7O_3$ 471,255	188—90	20,80	20,42

recristalizează din etanol absolut. Substanțele obținute sînt prezentate în tabela IV.

2-R-5-clor(iod)-metil-1, 3, 4-oxadiazolii preparați în această notă prezintă o activitate potențial citostatică. În prezent, sînt în curs de desfășurare experiențe privind acțiunea lor citostatică asupra celulelor tumorale solide și ascitice, precum și unele aspecte biochimice legate de activitatea lor anticanceroasă.

Concluzii

— Studiul comportării unor 2-R-5-clor(iod)-metil-1, 3, 4-oxadiazoli față de benzoat de sodiu, amine secundare ciclice (piperidină, morfolină) și urotropină a demonstrat că atomul de clor(iod) prezintă o mobilitate și o reactivitate corespunzătoare și el a dus la obținerea derivaților respectivi.

— Rezultatele negative în reacția Sommelet confirmă, și în seria 1,3,4-oxadiazolului, faptul că aceasta nu poate fi aplicată, atunci cînd gruparea halometil este legată de un atom de carbon situat între doi eteroatomi, în acest caz —N=C—O.

Bibliografie

1. Cojocaru, Z., Todoruțiu, C., Nistor, C., Tamas, M. și Deac, I. Farmacia 21. nr. 11, 1973, p. 679.
2. Cojocaru, Z., Ghiran, D., Safta, L. și Nistor, C. Ann. Pharm. Franc. (sub tipar)
3. Sommelet, M. M. C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. **157**, 1913, p. 852.
4. Cojocaru, Z. Teza de Doctorat. I.M.F. — Cluj, 1969.
5. Simiti, I. și Proinov, L. Rev. Roum. Chim. **3**, 1966, p. 429.

Ileana Neamţiu şi R. Vîlceanu

Contribuţii la chimia acenaftenului.
III. Nitrarea acidului 1-acenaftenfosfonic

Nitrarea acizilor fosfonici, în special în seria aromatică, a fost puţin studiată. Primul acid arilfosfonic nitrat a fost acidul fenilfosfonic, în anul 1875 [1]. Problemele de orientare în nitrarea acizilor arilfosfonici au făcut să se reia în studiu, în anul 1949, această problemă, studiindu-se şi o serie de derivaţi ai acidului fenilfosfonic [2, 3].

Activitatea anticolinesterazică a acidului 1 — acenaftenfosfonic a îndreptăţit să se studieze şi acţiunea nitroderivaţilor acestui acid [4], ajungîndu-se la concluzii care justifică prezentarea metodelor de sinteză ale acestor acizi nitroacenaftenfosfonici. La nitrarea acidului l-acenaftenfosfonic se constată că poziţiile preferenţiale sînt poziţiile para, obţinîndu-se derivaţii 5-nitro şi 5, 6-dinitro, în funcţie de proporţia componentelor de reacţie, temperatură şi timp de reacţie. Verificarea purităţii acizilor s-a făcut prin cromatografie în strat subţire, folosind ca suport Silicagel G Merck, iar ca fază mobilă dioxan: metanol (1 : 1) [5]. În cazul sintezei acidului 5, 6-dinitroacenaftenfosfonic, se constată şi formarea derivatului 5-nitro. Evaluarea cantitativă a proporţiei 5-nitroderivatului s-a făcut prin cromatografie în strat subţire, utilizînd metoda densitometrică, citirile efectuîndu-se pe aparatul Chromoscan Joyce-Loebel. Proporţia 5-nitroderivatului este de 10% [5]. Produsul pur s-a obţinut prin separare pe coloană cromatografică de Al_2O_3. Tot pentru verificarea identităţii produşilor, s-a efectuat şi sinteza pornind de la 5-nitroacenaften, respectiv 5,6-dinitroacenaften. Reacţia decurge intermediar, prin derivatul halogenat, fosfonat şi hidroliza acestuia care duce la acizii nitrofosfonici respectivi, identici cu derivaţii obţinuţi prin nitrarea directă a acidului 1-acenaftenfosfonic.

Mod de lucru

Sinteza acidului 5-nitroacenaftenfosfonic

La 6 g acid 1-acenaftenfosfonic [6] în 32 ml acid acetic glacial, se adaugă, în picături sub agitare şi răcire, $t = 15°C$ 7.2 g acid azotic ($d = 1{,}40$). Se menţin agitarea şi temperatura de 15°C timp de 3 h, apoi se lasă în repaus la frigider timp de 12 h, după care se filtrează. Produsul se recristalizează din apă: metanol (2 : 1). Cromatografia în strat subţire indică o singură componentă $R_F = 0{,}30$. Randamentul reacţiei este de 40%; p.t. = 203°C.

Analiza elementară:

Teoretic	C = 51,5%	H = 3,58%	N = 5,0%	P = 11,1%
Găsit	C = 51,3%	H = 3,52%	N = 5,04%	P = 10,8%

Spectrul IR al produsului indică banda corespunzînd vibraţiei simetrice de alungire NO_2 la 1 330 cm^{-1}, iar a celei de alungire asimetrice la 1 515 cm^{-1}.

Sinteza acidului 5,6-dinitroacenaftenfosfonic

La 6 g acid 1-acenaftenfosfonic în 60 ml acid acetic glacial se adaugă în picături sub agitare 30 ml acid azotic ($d = 1{,}40$) la temperatura camerei, după care temperatura se ridică treptat pînă la 60°C, ţinîndu-se la această temperatură timp de 8 h. Se lasă în repaus la frigider timp de 24 h, după care se filtrează. Produsul brut se eluează pe o coloană cromatografică de Al_2O_3, separîndu-se cele două componente cantitativ. Randamentul reacţiei este de 35%; p.t. = 255°C.
R_F al produsului pur este de 0,68 în condiţiile încercate.

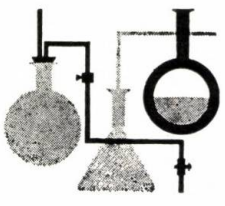
Analiza elementară:

Teoretic:	C = 44,7%	H = 2,79%	N = 8,67%	P = 9,62%
Găsit:	C = 45,0%	H = 2,68%	N = 8,60%	P = 9,00%

Spectrul I.R. al produsului pur indică banda corespunzătoare vibraţiei NO simetrice la 1 335 cm^{-1} şi NO_2 asimetric la 1 545 cm^{-1}.

Bibliografie

1. Michaelis, A. şi Benzinger, E. Ber. dtsch. chem. Ges., **8**, 1875, p. 500.
2. Kosolapoff, G. M. J. Am. Chem. Soc., **71**, 1949, p. 4 021.
3. Freedmann, L. D. şi Doak, G. O. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 6 221.
4. Vîlceanu, R., Szabaday, Z., Pod, L. şi Neamţiu, I. Date în curs de publicare.
5. Vîlceanu, R. şi Neamţiu, I. Date nepublicate
6. Vîlceanu, R. şi Neamţiu, I. Rev. de Chimie, **24**, nr. 3, 1973, p. 153.



A. Belea, M. Beghecean, H. Oleinek, S. Şerban

Un nou procedeu pentru sinteza metacrilatului de metil.

II. Sinteza metacrilatului de metil din metacrilonitril

Transformarea metacrilonitrilului (MAN) în metacrilat de metil (MM) se realizează prin reacţii de amidare, apoi de hidroliză, urmate de esterificarea cu alcool metilic.

Reacţiile respective au fost studiate în fază de laborator, sinteza metacrilatului de metil fiind realizată, în final, pe o instalaţie metalică cu funcţionare continuă.

EXPERIMENTĂRI DE LABORATOR

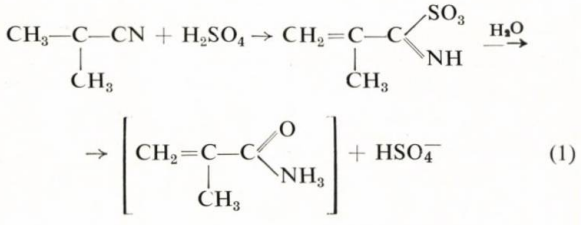
La experimentările pentru studiul reacţiilor de sinteză a sulfatului de metacrilamidă (SMAA), acid metacrilic (AcMA) şi metacrilat de metil (MM), au fost utilizate, ca materii prime, produse purificate, şi anume:

— metacrilonitrilul (MAN) din sinteză proprie, rectificat pe o coloană cu 20 t.t., cînd se obţine un produs avînd compoziţia determinată cromatografic:

— metacrilonitril, 99,5%
acetonitril
acroleină şi metacroleină } —0,5%
apă ;
— alcool metilic p.a. fără purificare suplimentară;
— acid sulfuric p.a fără purificare suplimentară.

1. Obţinerea sulfatului de metacrilamidă

Prima fază a procesului decurge după următorul mecanism de reacţie:



(1)

Din ecuaţie, rezultă că reacţia are loc cu utilizarea unor cantităţi echimoleculare de metacrilonitril, acid sulfuric şi apă. Efectul termic al reacţiei de amidare este de 30 kcal/mol metacrilonitril.

În studiul realizat, s-au luat în considerare următorii parametrii: raportul H_2SO_4/MAN, raport H_2O/MAN, temperatura şi durata reacţiei. În acest scop, în balonul de reacţie s-a introdus acidul sulfuric diluat cu cantitatea de apă necesară, care s-a încălzit la temperatura de reacţie. Metacrilonitrilul s-a introdus cu ajutorul pîlniei picurătoare. În timpul introducerii, a fost necesară o uşoară răcire a amestecului, reacţia fiind exotermă. După ce a fost introdusă întreaga cantitate de metacrilonitril, se menţine amestecul la temperatura de lucru, luîndu-se probe, pentru determinările analitice.

În figura 1 sînt prezentate grafic rezultatele studiului efectuat pentru stabilirea condiţiilor reacţiei de amidare. Astfel, raportul H_2SO_4/MAN a fost variat între 0,9—1,5. Din graficul 1 rezultă că la raportul H_2SO_4/MAN = 1, se obţine un randament în sulfat de metacrilamidă de 97%, la un timp de reacţie de 60 min. Randamentul nu este influenţat sensibil de un exces de acid sulfuric. Din cauza dificultăţilor ivite ulterior la prelucrarea amidei la metacrilat de metil, s-a utilizat un raport MAN/H_2SO_4 de 1 : 1,5. Aceste dificultăţi au fost legate de fenomenul de cristalizare a sulfatului de acrilamidă, fenomen observat la experimentarea sintezei în coloana de esterificare.

În ceea ce priveşte raportul H_2O/MAN, acesta a fost utilizat în condiţii stoichiometrice, prin folosirea acidului sulfuric de 84,5%, la raport H_2SO_4/MAN de 1 : 1, respectiv 89%, la raport H_2SO_4/MAN = = 1 : 1,5.

Temperatura de reacţie şi durata sînt independente, în sensul că se poate realiza reacţia la o temperatură mai ridicată, cu o durată de reacţie mai mică şi invers. Această interdependenţă se observă din figura 2. Ridicarea temperaturii de reacţie este limitată de creşterea ponderii unor reacţii secundare de degradare a produşilor prin descompuneri şi polimerizări.

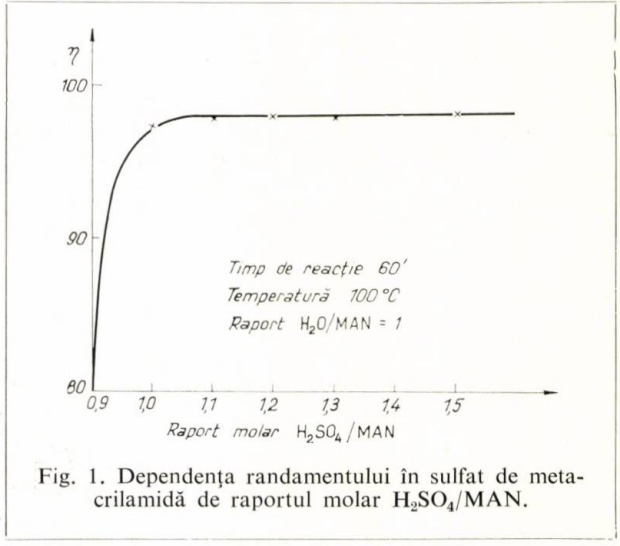


Fig. 1. Dependenţa randamentului în sulfat de metacrilamidă de raportul molar H_2SO_4/MAN.

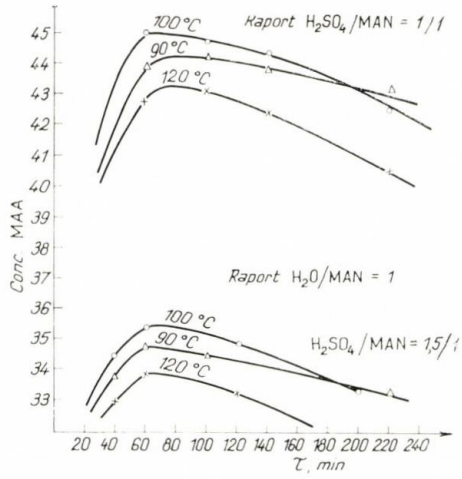


Fig. 2. Dependența randamentului în sulfat de metacrilamidă de timpul de reacție la diferite temperaturi și rapoarte molare H_2SO_4/MAN.

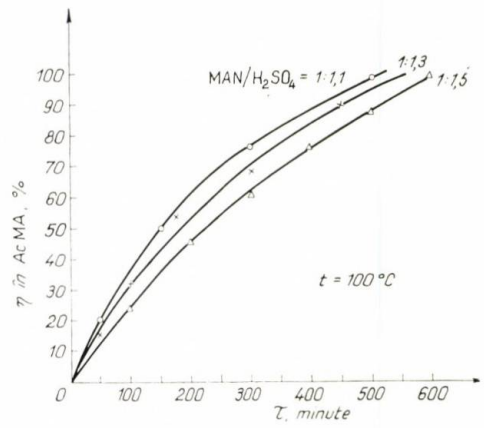
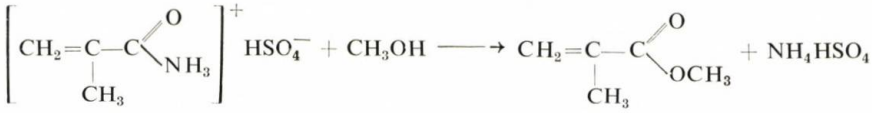


Fig. 4. Dependența randamentului de hidroliză a sulfatului de metacrilamidă la acid metacrilic de timpul de reacție la un raport SMAA/H_2O = 1 : 2.

2. Hidroliza metacrilamidei

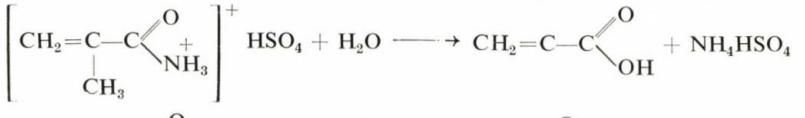
Sinteza metacrilatului de metil, plecînd de la sulfatul de metacrilamidă, poate avea loc prin două reacții diferite:

— esterificarea directă a sulfatului de metacrilamidă la metacrilat de metil:

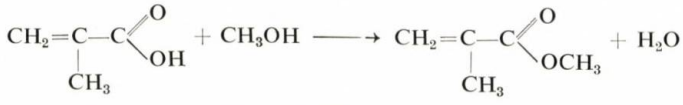


(2)

— hidroliza sulfatului de metacrilamidă la acid metacrilic și esterificarea acestuia la metacrilat de metil:



(3)



(4)

Pentru confirmarea existenței unei reacții prin care se obține metacrilat de metil prin esterificare directă a sulfatului de metacrilamidă, au fost efectuate experimentări de esterificare a metacrilamidei purificate, cu alcool metilic, în prezență de 1 mol. H_2SO_4, fără hidroliză prealabilă cu apă la acid metacrilic. În aceste condiții, se poate obține un randament în metacrilat de metil de 60—65%.

Pentru urmărirea reacției de hidroliză a sulfatului de metacrilamidă la acid metacrilic, a fost utilizat produsul reacției de amidare obținut cu diferite rapoarte MAN/H_2SO_4. La acesta s-a adăugat 1 mol. apă pentru 1 mol. MAN (fig. 3) și 2 moli apă pentru 1 mol. MAN (fig. 4). Reacția s-a condus la 100°C în ambele cazuri. La 100°C, reacția de hidroliză este terminată în 12 ore, dacă se utilizează un raport SMAA/H_2O de 1 : 1 și în 9—10 ore, dacă se utilizează un exces de 1 mol. apă pentru 1 mol. SMAA.

În ambele cazuri, utilizarea unui exces de acid sulfuric la amidare micșorează viteza reacției de hidroliză ulterioară. Dacă se lucrează la temperatura de 140°C timpul de reacție se reduce la 7 ore, randamentele realizate fiind mai mici de 90%, din cauza descompunerilor și a reacțiilor de polimerizare care au loc (fig. 5).

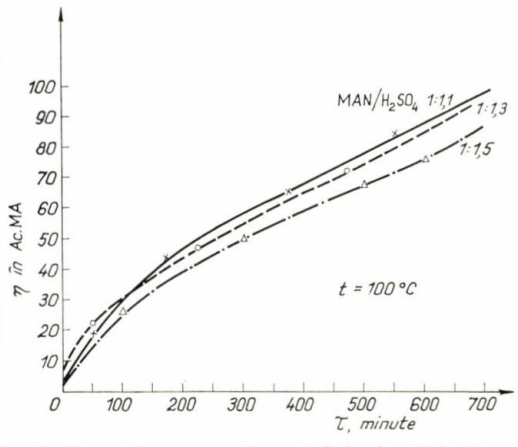


Fig. 3. Dependența randamentului de hidroliză a sulfatului de metacrilamidă la acid metacrilic de timpul de reacție la un raport SMAA/H_2O = 1 : 1.

3. Esterificarea

Reacția de esterificare a acidului metacrilic cu alcool metilic a fost urmărită fără separarea acidului

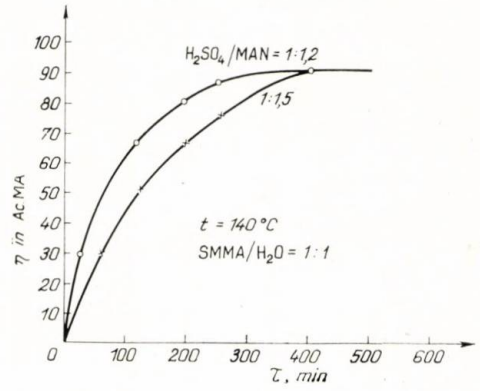


Fig. 5. Dependența randamentului de hidroliză a sulfatului de metacrilamidă la acid metacrilic la timpul de reacție la temperatura de 140°V.

metacrilic din amestecul de hidroliză, deci în prezență de sulfat acid de amoniu și acid sulfuric. Au fost preparate trei amestecuri sintetice care corespund la trei rapoarte H_2SO_4/MAN diferite, și anume:

Compoziția 1 :

Acid metacrilic	1 mol
NH_4HSO_4	1 mol
CH_3OH	1 mol
Apă	1 mol
H_2SO_4	—

Corespunzător unor rapoarte

MAN/H_2SO_4 1 : 1
Ac MA/ CH_3OH 1 : 1
MAN/H_2O 1 : 2

Compoziția 2 :

Acid metacrilic	1 mol
NH_4HSO_4	1 mol
CH_3OH	1 mol
Apă	1 mol
H_2SO_4	0,2 moli

Corespunzător unor rapoarte MAN/H_2SO_4 1 : 1,2
AcMA/CH_3OH 1 : 1
MAN/H_2O 1 : 2

Compoziția 3 :

Acid metacrilic	1 mol
NH_4HSO_4	1 mol
Apă	1 mol
CH_3OH	1 mol
H_2SO_4	0,5 moli

Corespunzător unor rapoarte MAN/H_2SO_4 1 : 1,5
AcMA/CH_3OH 1 : 1
MAN/apă 1 : 2

Variația concentrației acidului metacrilic în sistem s-a urmărit prin titrarea potențiometrică a acestuia în prezență de acid sulfuric și sulfat acid de amoniu, considerînd că acidul metacrilic se transformă numai în metacrilat de metil. Din figura 6, în care sînt prezentate rezultatele, se observă că reacția ajunge la echilibru după un timp de 30—40 min, în funcție de concentrația acidului sulfuric prezent în sistem.

Luînd în considerare, un ansamblu, de reacții de hidroliză a sulfatului de metacrilamidă și de esterificare a acidului metacrilic, se constată că reacția determinată de viteză este reacția de hidroliză a sulfatului de metacrilamidă.

Experimentări în instalația metalică

Pe baza lucrărilor de laborator, s-a elaborat o schemă a unei instalații metalice cu funcționare conti-

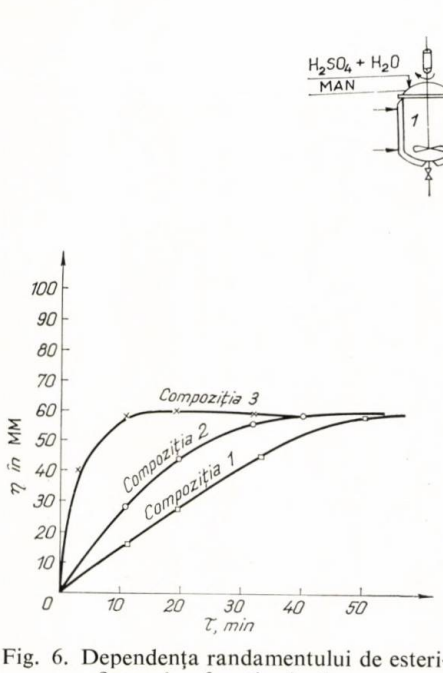


Fig. 6. Dependența randamentului de esterificare în funcție de timp.

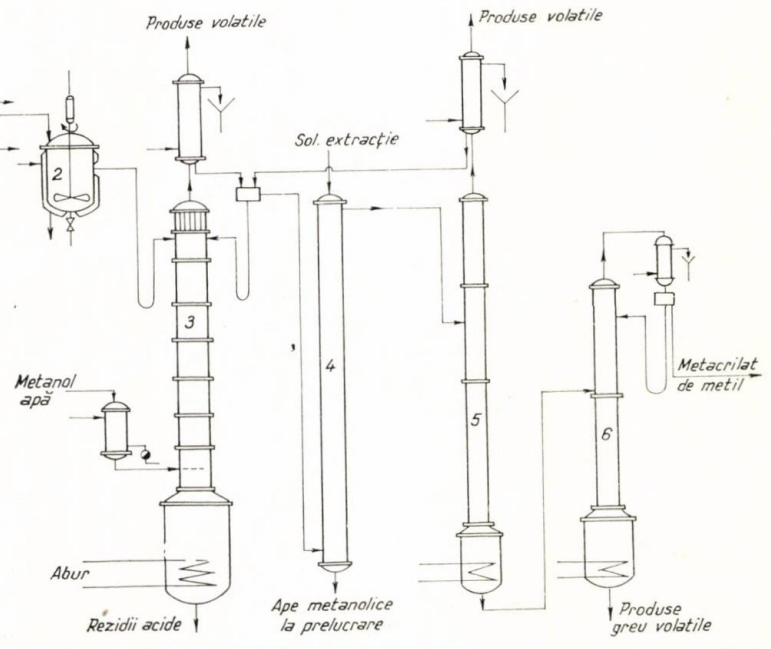


Fig. 7. Schema instalației pentru sinteza metacrilatului de metil din metacrilonitril.

nuă. Schema instalației este prezentată în figura 7. Fazele procesului elaborat sînt următoarele:

1) obținerea sulfatului de metacrilamidă;
2) hidroliza sulfatului de metacrilamidă și esterificarea acidului metacrilic;
3) purificarea metacrilatului de metil brut.

Instalația experimentală continuă este compusă, principial din: două reactoare cu agitatoare amplasate în cascadă *1* și *2*, în care are loc reacția de amidare, coloană din oțel emailată antiacid cu talere din plumb *3*, în care se desfășoară reacțiile de hidroliză și esterificare, coloană de extracție lichid-lichid *4* și două coloane de rectificare *5* și *6*.

Experimentările au fost realizate cu produse tehnice, metacrilonitrilul avînd compoziția: metacrilonitril 98,2%, acetonitril 0,8% acroleină și metacroleină 0,5%, apă 0,5%.

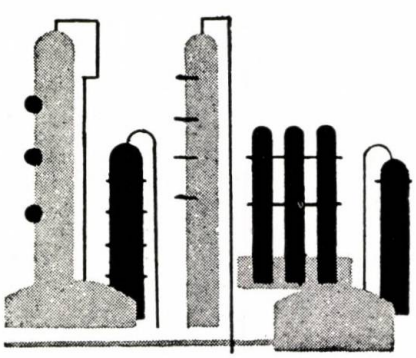
Sulfatul de metacrilamidă se obține în cele două vase de reacție montate în cascadă. În primul vas, se preia majoritatea căldurii de reacție, menținînd temperatura la 90°C. Al doilea reactor funcționează pentru perfectarea reacției, fiind menținut la temperatura de 100°C. Timpul total de staționare a amestecului în cele două vase este de 80 min. La introducerea în amestecul de reacție, excesul de acid sulfuric este de 0,5 moli pentru 1 mol de MAN, față de rapoartele stoichiometrice. În aceste condiții, instalația produce sulfat de metacrilamidă cu un randament de 95%.

Experimentările realizate discontinuu în laborator indică necesitatea hidrolizei prealabile a sulfatului de metacrilamidă la acid metacrilic, care să fie ulterior esterificat. S-a constatat, încă practic, din primele experimentări pe instalație metalică că existența la vîrful coloanei a acidului metacrilic în concentrație mare permite antrenarea lui în produsul brut de reacție, care va conține 5—8% acid metacrilic. În experimentările ulterioare, s-a renunțat la acest mod de lucru și s-a realizat hidroliza, concomitent cu esterificarea pe coloană. Astfel, sulfatul de metacrilamidă format este alimentat continuu pe talerul superior al coloanei de reacție *3*. Aceasta este confecționată din oțel emailat antiacid, cu 50 talere din plumb.

La nivelul talerelor inferioare, se introduc vapori de apă-alcool, în așa fel, încît se realizează un raport molar amidă/apă = 1 : 2 și amidă/alcool = 1 : 2. Blazul coloanei este menținut la temperatura de 130—135°C. Produșii de reacție distilați la vîrful coloanei sînt introduși într-un condensator, produsul volatil, format în majoritate din eterul dimetilic, se evacuează la partea superioară, iar din produsul condensat o parte se refluxează în coloană, iar o parte se trimite la separare.

Separarea produsului brut de reacție format din metacrilat de metil, metanol, apă, acid metacrilic, ester metilic al acidului hidroxiizobutiric se face printr-o extracție a metanolului într-o soluție de carbonat de sodiu care are rolul de a neutraliza totodată acidul metacrilic. Produsul rafinat intră în prima coloană de rectificare *5*, în care, pe la partea superioară, distilă azeotropul metacrilat de metil-metanol și metacrilat de metil-apă care se reciclează la faza de extracție. Produsul de blaz este supus unei purificări finale, sub vid în coloana *6*.

În diferitele faze ale procesului este necesară utilizarea unor sisteme de inhibitori care condiționează funcționarea normală a instalației. Metacrilatul de metil obținut are o concentrație de minimum 98%. Randamentul global realizat este de 90%, față de metacrilonitrilul introdus.



S. Sîrbu, R. Franchy, H. Henning

Balanța cu compensare automată pentru determinarea susceptibilității magnetice

Aspecte teoretice

Dintre proprietățile fizice care servesc la caracterizarea substanțelor privind structura lor sau comportarea în anumite procese fizice și chimice fac parte și proprietățile magnetice, adică comportarea substanțelor în cîmp magnetic. Pe lîngă măsurătorile de rezonanță electronică de spin și rezonanțele magnetice, sînt folosite și cele de susceptibilitate magnetică, măsurători care sînt relativ simple.

După cum este cunoscut, orice substanță introdusă într-un cîmp magnetic constant și omogen, cu intensitatea H, se magnetizează apărînd o anumită magnetizare M, fie prin inducerea în fiecare atom a unui moment magnetic, de sens opus cîmpului magnetic — substanțele diamagnetice, fie prin orientarea în sensul cîmpului — a momentelor magnetice existente — substanțele paramagnetice și substanțele cu magnetism ordonat. Dacă se raportează magnetizarea la volumul V al substanței se obține magnetizarea unității de volum (intensitatea de magnetizare) $I = M/V$; raportînd magnetizarea la masa m al substanței, se obține magnetizarea unității de masă $\sigma = M/m$. Valorile lui I sau σ depind de natura și compoziția substanței și sînt proporționale cu intensitatea cîmpului magnetic: $I = \varkappa \cdot H$ și $\sigma = \chi H$ unde „$\varkappa$" se numește susceptibilitatea de volum a substanței, iar χ susceptibilitatea pe gram de substanță, legătura dintre ele fiind dată de relația $\varkappa = \rho\chi$, unde ρ este densitatea substanței.

Substanța introdusă într-un cîmp magnetic constant și omogen nu va fi supusă acțiunii unei forțe de deplasare. Însă, într-un cîmp magnetic constant neomogen apare o forță perpendiculară pe liniile de cîmp magnetic, substanțele diamagnetice fiind deplasate (respinse) spre regiunea cîmpului mai slab, iar cele paramagnetice (atrase) spre regiunile cîmpului mai intens. Forța de deplasare depinde de magnetizarea probei și de gradientul cîmpului magnetic $\frac{\partial H}{\partial x}$ pe direcția amintită:

$$f_F = m\chi_A H \frac{\partial H}{\partial x} \qquad (1)$$

Pe aceste considerente se bazează metoda lui Faraday, unde proba este introdusă complet într-un cîmp magnetic constant și neomogen, de intensități relativ reduse, spre deosebire de metoda lui Gouy, unde proba, sub formă cilindrică, cu înălțimea mult mai mare decît diametrul, este plasată parțial într-un cîmp magnetic constant și omogen intens, cealaltă parte a probei rămînînd în afara spațiului dintre poli unde intensitatea cîmpului este neglijabilă, în raport cu cea dintre poli. Forța care acționează în acest caz asupra substanței depinde de întinderea (deci volumul) ei:

$$f_c = \frac{1}{2} x H^2 \cdot A, \qquad (2)$$

unde A este secțiunea transversală a substanței cilindrice, iar H-intensitatea cîmpului magnetic omogen dintre poli. Din relațiile (1) și (2), măsurînd experimental mărimile fizice care intervin, s-ar putea determina valoarea susceptibilității magnetice.

Se vede că metoda Faraday este mai avantajoasă, fiind necesară numai cunoașterea exactă a masei substanței, fără a-i cunoaște densitatea, putîndu-se folosi substanțele solide sub formă masivă de dimensiuni mici, pulbere sau pastile mici, deci o cantitate mică de substanță, realizîndu-se și o variație mică a intensității cîmpului magnetic în lungul probei.

Aceste considerente sînt în favoarea folosirii metodei Faraday la caracterizările magnetice ale catalizatorilor solizi, folosiți în cataliza eterogenă, metodă care stă și la baza conceperii și confecționării în cadrul Institutului CHIMIGAZ—Mediaș, a unei balanțe cu compensare automată pentru determinarea susceptibilității magnetice a catalizatorilor solizi [1].

Construcția și funcționarea balanței

Conform figurii 1, balanța de susceptibilitate magnetică este formată din următoarele părți:

— Electromagnetul A, confecționat pentru crearea unui cîmp magnetic cu intensități cuprinse între 5—10 000 Oe, este alimentat în curent continuu, prin intermediul unui autotransformator AT, un stabilizator de tensiune S și un redresor R. Valoarea cîmpului magnetic necesară este stabilită în funcție de probă.

— Corpul balanței B, format dintr-un tub metalic *1* fixat pe șasiu și prevăzut cu ștuțurile *a* și *b*, prin care se fixează firul de suspensie a baghetei, ștuțul *c* pentru realizarea vidului sau introducerea diferitelor gaze, ștuțul *d* fixat de corpul balanței printr-un șlif, pe unde se introduce proba de analizat *2* și ștuțul *e*, prin care intră spotul luminos de la lampa *6* și reflectat de oglinda *5*. Pe capătul ștuțului *d* este prevăzută o înfășurare de încălzire *3*, alimentată de la sursa U_3. Tot în corpul balanței este plasat electromagnetul de compensare *4*, a cărui armătură mobilă este fixată pe bagheta *1*.

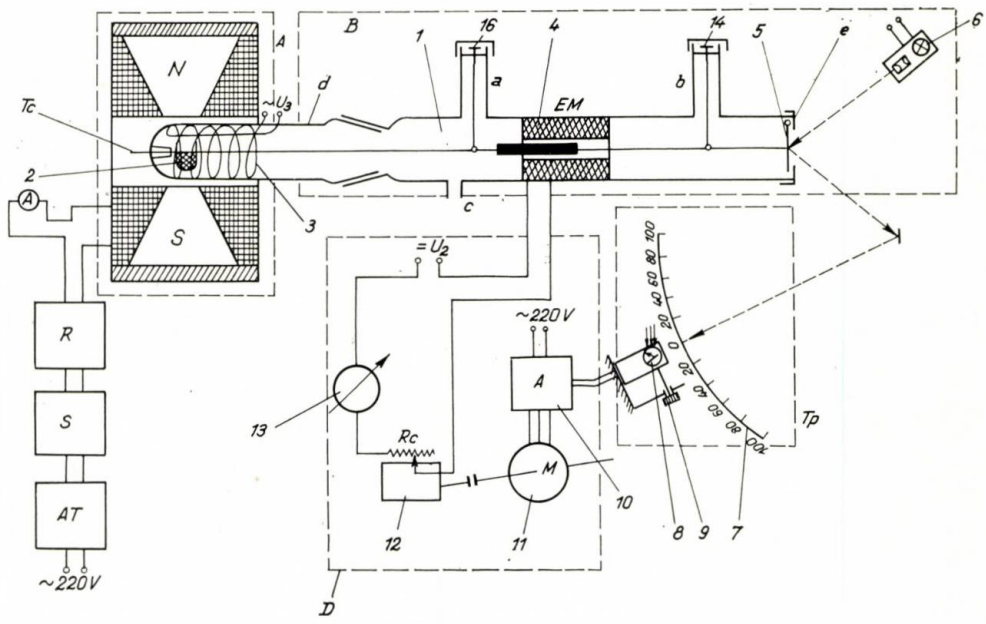


Fig. 1. Schema de principiu a balanței de susceptibilitate magnetică cu compensare automată.

— Traductorul de poziție T_p este format din scala gradată în procente *7* cu punctul de zero la mijloc, fotodioda *8*, care sesizează poziția de zero sau punctul de echilibru al compensării și dispozitivul de corecție al punctului de zero *9*.

— Dispozitivul de compensare automată *D* este format din amplificatorul cu dispozitivul de comandă *10*, motorul electric de curent continuu cu dublu sens *11*, dispozitivul de variație a rezistenței de compensare *12* și instrumentul de măsură *13*, care indică valoarea curentului de compensare dependent de mărimea susceptibilității magnetice a probei și a cîmpului magnetic al electromagnetului *A*.

Proba de analizat se pune în nacela *2* și se face montajul indicat în figura 1 apoi se videază corpul balanței, dacă este nevoie, sau se introduce un gaz prin ștuțul *c*. Se pot efectua experiențe la temperatura obișnuită sau se încălzește mediul respectiv, cu ajutorul rezistenței *3* fie izoterm, fie în regim programat; în acest caz, se utilizează un termocuplu T_c de măsură și reglare.

Se reglează valoarea cîmpului magnetic, cu ajutorul autotransformatorului *AT*, prin aceasta, proba este atrasă sau respinsă, iar prin intermediul tijei *1*, oglinda *5* este înclinată, deplasînd spotul luminos urmărit pe scala gradată *7*.

În momentul cînd spotul luminos nu mai cade pe fotodiodă, sistemul de compensare este pus în funcțiune și începe intrarea curentului electric I_A în bobina de compensare *EM*, adică echilibrarea celor două forțe care acționează asupra probei, f_c și f_F. Egalitatea forțelor este sesizată de revenirea spotului luminos în poziția inițială, respectiv este urmărită atît pe scala gradată *7*, cît și prin instrumentul de măsură *13* care indică valoarea curentului de compensare. Cînd spotul luminos ajunge în poziția inițială, fotodioda va comanda oprirea motorului electric, adică compensarea s-a terminat.

Forța de atracție a cîmpului magnetic este, pe lîngă altele, și o funcție a valorii susceptibilității magnetice a probei și, deci, și valoarea curentului de compensare variază de la o probă la alta.

Compensarea forței de atracție a probei în cîmpul bobinei *A* se face cu un electromagnet plonjor fără armătură fixă, iar miezul magnetic al acestuia este fixat pe tija balanței (fig. 1). Forța de atracție a electromagnetului de compensare este dată de relația:

$$I_c = KI_c^2, \tag{3}$$

unde K este o constantă legată de geometria electromagnetului, iar I_c este intensitatea curentului de compensare. Pentru realizarea unui servomecanism cu dublu sens de acționare, se utilizează două bobine alăturate, iar armătura mobilă care oscilează între bobine poate fi acționată, prin comutare, în sensul dat de caracterul dia- sau paramagnetic al probei de analizat.

Schema electrică a balanței este dată în figura 2 și ea are toate elementele necesare pentru acoperirea întregului domeniu de variație a susceptibilității magnetice a materialelor cu care se lucrează în institut. Astfel, linia principală de alimentare a bobinei electromagnetului de compensare *EM* mai cuprinde rezistența de compensare R_c, a cărei valoare se modifică la comanda motorului *M*, rezistențele de stabilire a domeniului de valori pentru curentul de compensare R_r și instrumentul de măsură a curentului de compensare *13* cu rezistențele de shuntare R_s cuplate pe același ax al comutatorului *C*.

Circuitul electric care asigură compensarea automată a forței de atracție a cîmpului magnetic funcționează în două etape, în felul următor:

a. *Stabilirea punctului de zero*

Căruciorul mobil al dispozitivului de compensare *DC* aflîndu-se în partea stîngă, contactele *2—2* ale limitatorului de cursă L_{c_1} sînt deschise, iar contactele *1—1* care asigură mersul spre dreapta sînt închise. La instrumentul de măsură *13* se indică o valoare ceva mai mică de zero. Se apasă pe butonul de pornire *P*

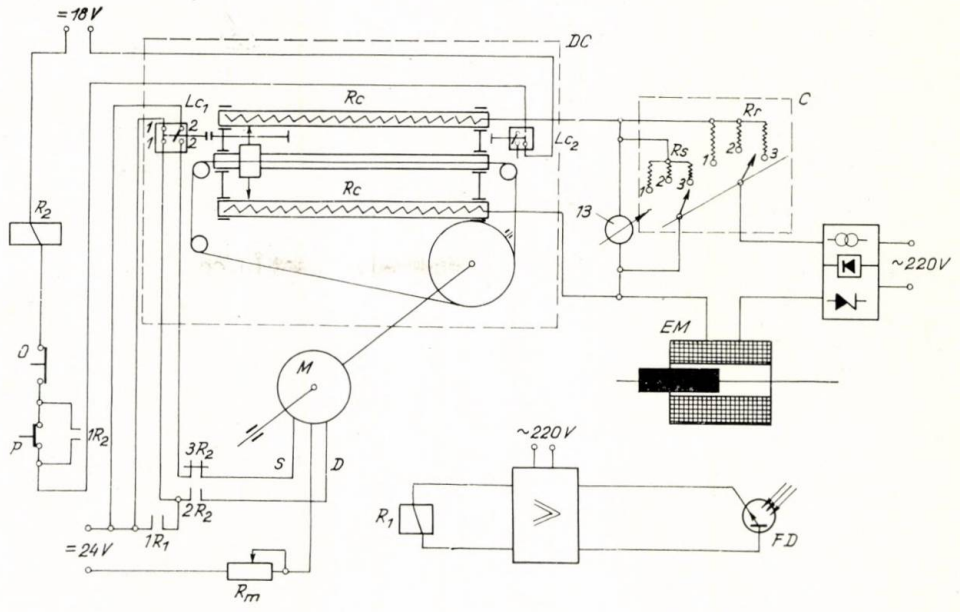


Fig. 2. Schema electrică a balanței de susceptibilitate magnetică cu compensare automată.

și releul R_2 își închide contactele $1R_2$, $2R_2$ și deschide contactele $3R_2$. De asemenea, contactele $1R_1$ ale releului R_1 sînt închise, deoarece spotul luminos nu mai cade pe fotodioda *FD*, adică nu este realizat punctul de zero al balanței. În acest caz, motorul pornește, limitatorul L_c trece cu contactele *1—1* deschise și *2—2* închise, iar contactele $1R_1$ fiind închise, motorul merge pînă cînd spotul luminos ajunge pe fotodiodă și cînd și contactele $1R_1$ se deschid; motorul se oprește și balanța are punct de zero stabil și se poate începe experiența.

b. *Compensarea propriu-zisă*

Cînd se trimite curent electric în bobina *A* (fig. 1), cîmpul magnetic al acesteia atrage proba și o dată cu aceasta releul R_1 pune din nou în mișcare motorul prin contactele $1R_1$ — releul R_2 fiind în stare cuplată din faza precedentă — și începe compensarea. Cînd forțele $f_c = f_F$, adică spotul luminos indică din nou poziția de echilibru, motorul este oprit și compensarea s-a terminat.

În cazul în care domeniul fixat de la comutatorul *C* pentru valoarea susceptibilității nu corespunde, motorul poate duce echipajul mobil al dispozitivului *DC* pînă la limita din dreapta, unde limitatorul L_{c2} întrerupe alimentarea releului R_2, cînd motorul se oprește și, prin contactele $3R_2$ normal închise, readuce echipajul mobil în poziția de zero, de la care se poate reîncepe ciclul, trecînd pe poziția următoare la comutatorul *C*. La fel se poate întrerupe funcționarea motorului spre dreapta, în orice poziție cu ajutorul butonului „*O*".

Pentru asigurarea unei funcționări optime cu diferite probe, se poate regla viteza motorului cu ajutorul rezistenței variabile R_m, ceea ce permite o mărire a preciziei de măsurare.

Etalonarea balanței și realizarea măsurătorilor

Pentru a putea efectua măsurători absolute cu ajutorul acestei metode, trebuie măsurată exact atît forța f_F, gradientul $\frac{\partial H}{\partial x}$ în direcția tijei, cît și intensitatea cîmpului magnetic H din centrul probei. Mult mai simple sînt însă măsurătorile relative folosind o substanță cu susceptibilitate cunoscută, fără ca la calculul susceptibilității magnetice să se ia în considerare valoarea forței și a intensității cîmpului magnetic.

Nacela conținînd o cantitate m de substanță (de ex. paramagnetică) va fi atrasă cu o forță f_F, în funcție de valoarea intensității cîmpului magnetic, care este proporțională cu intensitatea curentului I_A de alimentare a electromagnetului *A* (fig. 1). Readucerea nacelei în poziția inițială se face în modul arătat în secțiunea *2*, forța de compensare fiind dată de relația (3).

Pentru poziția de echilibru, aceste două forțe sînt egale în mărime, deci:

$$m\chi M \frac{\partial H}{\partial x} = K \cdot I_c^2 \qquad (4)$$

Etalonarea balanței se face folosind o cantitate cunoscută m_0 de sare Mohr, a cărei susceptibilitate magnetică pe gram este $\chi_0 = \frac{9500}{T+1} \cdot 10^{-6}$ u.e.m., unde T este temperatura absolută. Relația (4) devine:

$$m_0\chi_0 H \frac{\partial H}{\partial x} = K \cdot I_{c0}^2 \qquad (5)$$

din care:

$$\frac{H}{K} \frac{\partial H}{\partial x} = \frac{1}{m_0\chi_0} \cdot I_{c0}^2$$

însă:

$$H \frac{\partial H}{\partial x} \sim I_A^2,$$

de unde rezultă că $I_{c0} = f(I_A)$.

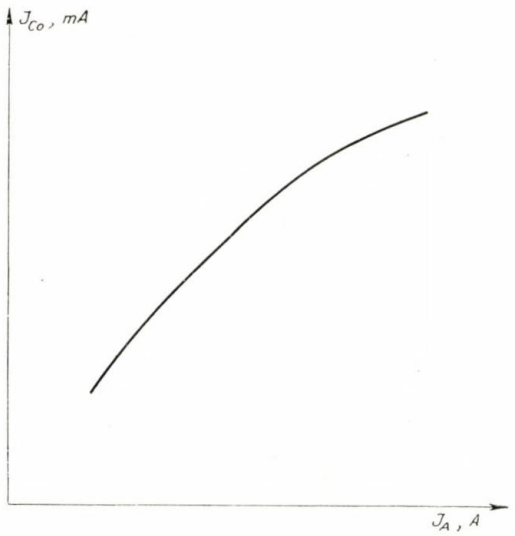


Fig. 3. Dependența curentului de compensare I_{co}, funcție de curentul de acționare I_A.

Reprezentînd grafic intensitatea I_{c0}, în funcție de intensitatea I_A, se obține curba de etalonare dată în figura 3.

Pentru cantitatea m_1 a substanței de studiat se repetă procedeul și se poate scrie:

$$m_1 \chi_1 H \frac{\partial H}{\partial x} = K \cdot I_{c1}^2 \tag{6}$$

de unde se obține:

$$\chi_1 = \frac{I_{c1}^2}{m_1} \cdot \frac{K}{H \dfrac{\partial H}{\partial x}} \tag{7}$$

Folosind relația (5), susceptibilitatea magnetică pe gram necunoscută a substanței de studiat, se obține în funcție de mărimi ușor de măsurat experimental:

$$\chi_1 = \chi_0 \frac{m_0}{m_1} \frac{I_{c1}^2}{I_{c0}^2} \text{ (u.e.m.)} \tag{8}$$

Valoarea lui I_{c0} pentru intensitatea curentului de alimentare I_A a magnetului la care s-a făcut determinarea lui χ_1 se scoate din graficul de etalonare.

În concluzie, se pot spune următoarele:

— S-a găsit o metodă și un aparat pentru compensarea automată la măsurătorile de susceptibilități magnetice a catalizatorilor solizi, folosind cantități mici de substanță care se obțin în fază de laborator.

— Metoda de compensare automată poate fi extinsă și folosită la alte metode de determinare a susceptibilității magnetice (de exemplu la metoda Gouy).

— Aparatul poate fi folosit pentru orice gen de substanță: paramagnetică, diamagnetică și cu magnetism ordonat.

— În conceperea și confecționarea aparatului, s-a ținut cont de posibilitatea folosirii lui în orice domeniu al valorilor susceptibilității magnetice.

— Balanța descrisă în lucrarea prezentată face obiectul brevetului de invenție R.S.R. nr. 54486.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R. nr. 54486.
2. Selwood, P. W. „Magnetohimija" — Moskva 1958 Inostrannoi literaturî.
3. Pogany, I. și Banciu, M. „Metode fizice în chimia organică" — București, 1972, Ed. științifică.
4. Ionescu, T. V. „Electricitatea" — București 1962. Ed. didactică și pedagogică.
5. Grimschl „Lehrbuch und Physik" Leipzig, 1964, B. G. Teubner.
6. Rosenberg „Magnetismul", București, 1967, Ed. științifică.
7. Damsker, D. Principii și mijloace noi de automatizare a acționărilor electrice, București, 1964, Ed. Academiei.
8. * * * Memoratorul inginerului electrician, Ed. tehnică, București, 1971.
9. Opelt, W. Tehnica reglării automate, Ed. tehnică, București, 1955.
10. Papadache, I. Automatica aplicată, Ed. tehnică. București, 1971.
11. Hângănuț, M. Automatica, Ed. didactică și pedagogică, București 1971.

C. Calistru, Cornelia Leonte, Livia Ifrim, Şt. Ritter, I. Niţu.

TESTAREA VARULUI UTILIZAT ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ*

În industria produselor sodice, se foloseşte varul pentru caustificarea soluţiilor de carbonat de sodiu şi pentru descompunerea clorurii de amoniu din soluţia de la filtrare. Creşterea însemnată a capacităţii de producţie a instalaţiilor de sodă impune ca deosebit de importantă problema utilizării raţionale a varului şi deci, economicitatea gospodăriei de var a unităţilor industriale. Problema principală care trebuie rezolvată în vederea raţionalizării consumului de var este micşorarea consumului specific şi, determinat de aceasta, aprecierea corectă a comportării varului în cursul proceselor tehnologice [1, 2, 12].

Varul are o compoziţie mineralogică şi chimică complexă, ca şi oricare materie primă naturală şi, suplimentar, are o structură poroasă care depinde de condiţiile de ardere [1, 3, 4]. Din această cauză, varul provenit chiar din acelaşi carbonat de calciu prezintă deosebiri de comportare. Aprecierea calităţii varului numai prin compoziţia chimică este, deci neconcludentă, fapt dovedit şi de practica industrială [5]. Ca urmare a acestei situaţii, s-au elaborat o serie de teste de apreciere a calităţii varului, [5, 6, 7, 8] dintre care, cel mai frecvent utilizat este capacitatea de reacţie faţă de acidul clorhidric. Această metodă, deşi larg utilizată în prezent, dă rezultate puţin reproductibile şi este deseori contestată.

Datele obţinute în lucrările anterioare [1, 9, 10] arată că aprecierea calităţii varului trebuie efectuată pe baza mai multor considerente tehnice, specifice fiecărui proces în care acesta se utilizează. În lucrarea de faţă, se propun metodele şi instalaţiile de testare a varului utilizat în procesele de caustificare a soluţiilor de carbonat de sodiu şi de descompunere a clorurii de amoniu din întreprinderile de produse sodice.

Metode de testare

Pentru aprecierea comportării varului în cursul proceselor menţionate, s-a propus un ansamblu de măsuri experimentale, bazate pe metode cinetice, specifice fiecărui proces. Dintre acestea, unele determinări care caracterizează elemente esenţiale ale comportării trebuie să se efectueze continuu, în timp ce altele se pot efectua periodic, respectiv la modificarea însemnată a calităţii carbonatului de calciu iniţial sau a condiţiilor de ardere. În acest sens, pentru aprecierea comportării varului utilizat la caustificarea soluţiilor de carbonat de sodiu, se propune să se determine:

— conţinutul în oxid de calciu activ faţă de carbonatul de sodiu;

— gradul de transformare al carbonatului de sodiu realizat într-un timp determinat, într-o instalaţie-standard;

— viteza de sedimentare a carbonatului de calciu determinată, de asemenea, într-o instalaţie-standard.

În condiţii de exploatare, este necesar să se determine continuu conţinutul în oxid de calciu activ faţă de carbonatul de sodiu şi periodic, gradul de transformare final al carbonatului de sodiu şi viteza de sedimentare a carbonatului de calciu.

Pentru aprecierea calităţii varului utilizat pentru descompunerea clorurii de amoniu, se propune să se determine:

— conţinutul în oxid de calciu activ faţă de clorura de amoniu;

— gradul de transformare a clorurii de amoniu realizat într-un timp determinat, într-o instalaţie-standard;

— viteza de stingere a oxidului de calciu.

De această dată, în condiţii de exploatare, este necesar să se determine continuu conţinutul de oxid de calciu activ faţă de clorura de amoniu şi periodic, viteza de stingere şi gradul de transformare final.

Determinarea conţinutului în oxid de calciu activ

Cantitatea de var necesară şi durata în care acesta poate să reacţioneze în fiecare dintre procesele menţionate depinde, după cum s-a văzut, de sortul de carbonat de calciu folosit, de temperatura şi de durata de calcinare. La variaţia oricăruia din aceşti factori, se modifică conţinutul în oxid de calciu care reacţionează într-o durată dată şi prin aceasta şi rezultatele care se obţin în instalaţia industrială. Din această cauză, se impune ca o necesitate de prim ordin determinarea prealabilă a oxidului de calciu care reacţionează într-un anumit proces. Pentru a se obţine date comparabile, este necesar ca determinarea conţinutului în oxid de calciu activ să se efectueze în instalaţii şi condiţii standard.

În aceast scop, s-a conceput instalaţia pentru determinarea oxidului de calciu activ, reprezentată în figura 1.

Instalaţia este alcătuită din reactorul *1*, sistemul de realizare a amestecării masei de reacţie *2*, sistemul de luare a probelor *3* şi sistemul de separare a fazelor finale *4*. Reactorul experimental este reprezentat de un balon de sticlă termorezistentă, prevăzut cu 3—4 gîturi, în care se introduc: agitatorul, termometrul şi refrigerentul, una din deschideri fiind utilizată pentru introducerea şi scoaterea probelor. Agitatorul este un agitator tip ancoră, prevăzut cu închidere cu mercur şi acţionat de un motoraş de laborator cu cordon

* Lucrare prezentată la Simpozionul de ingineria proceselor chimice 26—30 septembrie 1973, Piatra Neamţ.

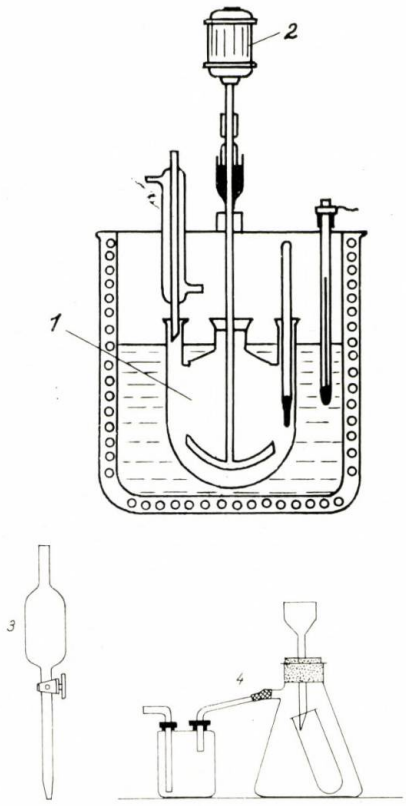


Fig. 1. Instalaţia pentru determinarea conţinutului în oxid de calciu activ.

flexibil, turaţia de lucru menţinîndu-se constantă la 600 rot/min. Întreg ansamblul este introdus într-un termostat cu apă, care permite reglarea temperaturii cu precizia de $\pm$ 0,2°C.

În vederea efectuării determinărilor în balon, se aduc 300 ml din soluţia utilizată, cu concentraţia determinată în prealabil. După ce soluţia a atins temperatura de regim, în reactor se introduce, sub agitare varul, cantitatea acestuia reprezentînd 30—40% din cantitatea stoichiometric necesară pentru consumul celuilalt reactant. Procesul se realizează la temperatura de 85°C, timp de 4 ore. În final, se prelevă, cu ajutorul unei pipete cu gît larg şi robinet, o probă de suspensie care se filtrează printr-un filtru poros nr. 4. În soluţie se determină conţinutul în componenţii care descriu gradul de transformare a componentului valoros urmărit.

În vederea determinării conţinutului în oxid de calciu care reacţionează cu carbonatul de sodiu în procesul de caustificare, se utilizează 300 ml soluţie de 18% Na_2CO_3 şi 12 g var. Din soluţie se determină conţinutul în hidroxid şi carbonat de sodiu, sub forma concentraţiilor masice, prin metoda titrării succesive cu acid clorhidric 0,1 N, în prezenţa fenolftaleinei şi al metiloranjului sau prin metoda cu clorură de bariu. În cercetările efectuate, s-au obţinut rezultate bune, utilizînd metoda titrărilor succesive cu acid clorhidric, în prezenţa fenolftaleinei şi al metiloranjului, titrarea în prezenţa fenolftaleinei efectuîndu-se la rece, pentru evitarea hidrolizei bicarbonatului de sodiu.

Pentru calculul conţinutului în oxid de calciu activ faţă de carbonatul de sodiu, se foloseşte relaţia care defineşte această mărime:

$$\bar{x}_{CaO(Na_2CO_3)} = \frac{m_{CaO\ consumat}}{m^0[\,]_s} = \frac{n^e_{CaO} \cdot M_{CaO}}{m^0[\,]_s} \quad (1)$$

În reacţia de caustificare (2), gradul de transformare a

$$Na_2CO_3 + CaO + H_2O = 2\ NaOH + CaCO_3 \quad (2)$$

carbonatului de sodiu se defineşte prin relaţiile (3):

$$\eta_{Na_2CO_3} = \frac{n^0_{Na_2CO_3} - n_{Na_2CO_3}}{n^0_{Na_2CO_3}} = \frac{n^0_{CaO} - n_{CaO}}{n^0_{Na_2CO_3}} =$$

$$= \frac{n^0_{H_2O} - n_{H_2O}}{n^0_{Na_2CO_3}} = \frac{n_{NaOH}}{2\,n^0_{Na_2CO_3}} = \frac{n_{CaCO_3}}{n^0_{Na_2CO_3}} \quad (3)$$

Deci, cantitatea de oxid de calciu consumată de către carbonatul de sodiu se obţine prin relaţia (4):

$$n^e_{CaO} = n^0_{CaO} - n_{CaO} = n^0{}_{Na_2CO_3}\,\eta_{Na_2CO_3} \quad (4)$$

Numărul de moli de carbonat de sodiu utilizaţi în experienţă se calculează pe baza mărimilor experimentale directe cu relaţia (5):

$$n^0_{Na_2CO_3} = V^0_{[\,]_1}\,\rho^0_{[\,]_1}\,\bar{x}^0_{Na_2CO_3[\,]_1}\,\frac{1}{M_{Na_2CO_3}} \quad (5)$$

Deoarece

$$n^0_{Na_2CO_3} = n_{Na_2CO_3} + 1/2\ n_{NaOH}, \quad (6)$$

gradul de transformare al carbonatului de sodiu se poate determina din date experimentale directe, cu ajutorul ecuaţiei (7), dedusă din relaţia (3):

$$\eta_{Na_2CO_3} = \frac{n_{NaOH}}{nNaOH + 2n_{Na_2CO_3}} = \frac{\bar{x}_{NaOH}}{\bar{x}_{NaOH} + 2\bar{x}_{Na_2CO_3}\,\dfrac{M_{NaOH}}{M_{Na_2CO_3}}} \quad (7)$$

Relaţia finală pentru determinarea conţinutului în oxid de calciu activ faţă de carbonatul de sodiu are forma (8):

$$\bar{x}_{CaO(Na_2CO_3)} = \frac{V^0_{[\,]_1}\,\rho^0_{[\,]_1}\,\bar{x}^0_{Na_2CO_3[\,]_1}}{m^0_{[\,]_s}} \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{Na_2CO_3}} \cdot$$

$$\cdot \frac{\bar{x}_{NaOH[\,]_1}}{\bar{x}_{NaOH[\,]_1} + 2\bar{x}_{Na_2CO_3[\,]_1}\,\dfrac{M_{NaOH}}{M_{Na_2CO_3}}} \quad (8)$$

În cazul titrării succesive cu acid clorhidric notîndu-se cu:

n_1 = ml HCl 0,1 N total consumaţi la titrarea unui gram de soluţie, în prezenţa fenolftaleinei şi al metiloranjului;

n_2 = ml HCl 0,1 N consumaţi la titrarea unui gram de soluţie în prezenţa fenolftaleinei,

rezultă:

$2(n_1—n_2) = n_3$, ml HCl 0,1 N consumaţi pentru carbonatul de sodiu dintr-un gram de soluţie;

$n_1—n_3 = n_4$, ml HCl 0,1 N consumaţi pentru hidroxidul de sodiu dintr-un gram de soluţie.

Relația pentru determinarea conținutului în oxid de calciu activ față de carbonatul de sodiu devine:

$$\bar{x}_{CaO_{(Na_2CO_3)}} = \frac{V^0_{[\,]_1}\,\rho^0_{[\,]_1}\,\bar{x}^0_{Na_2CO_3[\,]_1}}{m^0_{[\,]s}} \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{Na_2CO_3}} \cdot \frac{n_4}{n_3 + n_4} \quad (9)$$

În vederea determinării conținutului în oxid de calciu activ față de clorura de amoniu, se utilizează 300 ml soluție cu concentrația de 18% NH_4Cl și 12 g var. Din soluție se determină conținutul în clor total prin titrare cu $AgNO_3$ 0,1 N, în prezența cromatului de potasiu și conținutul în Ca^{2+} prin titrare cu complexon III 0,1 M, în prezența murexidului.

Pentru determinarea conținutului în oxid de calciu activ față de clorura de amoniu, se folosește relația care definește această mărime:

$$\bar{x}_{CaO_{(NH_4Cl)}} = \frac{m_{CaO_{consumat}}}{m^0_{[\,]s}} = \frac{n^e_{CaO}\ M_{CaO}}{m^0_{[\,]s}} \quad (10)$$

În relația de descompunere a clorurii de amoniu (11), gradul de transformare a clorurii de amoniu se definește prin:

$$2\ NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + 2\ NH_3 + H_2O \quad (11)$$

relația (12):

$$\tau_{NH_4Cl} = \frac{n^0_{NH_4Cl} - n_{NH_4Cl}}{n^0_{NH_4Cl}} = \frac{n^0_{CaO} - n_{CaO}}{\frac{1}{2}\,n^0_{NH_4Cl}} = \frac{n_{CaCl_2}}{\frac{1}{2}\,n^0_{NH_4Cl}} =$$

$$= \frac{n_{NH_3}}{n^0_{NH_4Cl}} = \frac{\tau_{H_2O}}{\frac{1}{2}\,\tau^0_{NH_4Cl}} \quad (12)$$

Deci,

$$n^e_{CaO} = n^0_{CaO} - n_{CaO} = 1/2\ n^0_{NH_4Cl}\,\tau_{NH_4Cl} \quad (13)$$

Numărul de moli de clorură de amoniu utilizați în experiență se calculează, de asemenea, pe baza mărimilor experimentale directe, prin relația (14):

$$n^0_{NH_4Cl} = V^0_{[\,]_1}\,\rho^0_{[\,]_1}\,\bar{x}^0_{NH_4Cl[\,]_1} \cdot \frac{1}{M_{NH_4Cl}} \quad (14)$$

Gradul de transformare a clorurii de amoniu se poate determina din datele experimentale directe cu relația (15), dedusă din relația (12). Astfel, deoarece:

$$n^0_{NH_4Cl} = 2\ n_{CaCl_2} + n_{NH_4Cl} \quad (15)$$

se obține:

$$\tau_{NH_4Cl} = \frac{2n_{CaCl_2}}{2n_{CaCl_2} + n_{NH_4Cl}} = \frac{2\,n_{Ca}}{n_{Cl}} = \frac{2\ \bar{x}_{Ca}}{\bar{x}_{Cl} \cdot \frac{M_{Ca}}{M_{Cl}}} \quad (16)$$

Relația finală devine:

$$\bar{x}_{CaO_{(NH_4Cl)}} = \frac{V^0_{[\,]_1}\,\rho^0_{[\,]_1}\,\bar{x}^0_{NH_4Cl[\,]_1}}{m^0_{[\,]s}} \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{NH_4Cl}} \cdot \frac{\bar{x}_{Ca}}{\bar{x}_{Cl} \cdot \frac{M_{Ca}}{M_{Cl}}} \quad (17)$$

În cazul utilizării metodelor de analiză menționate, notîndu-se cu:

n_5 = ml complexon III 0,1 M utilizați pentru dozarea calciului dintr-un gram de soluție;

n_6 = ml $AgNO_3$ 0,1 N utilizați pentru dozarea clorului dintr-un gram de soluție, se obține:

$$\bar{x}_{CaO_{(NH_4Cl)}} = \frac{V^0_{[\,]_1}\,\rho^0_{[\,]_1}\,\bar{x}^0_{NH_4Cl}}{m^0_{[\,]s}} \cdot \frac{M_{CaO}}{M_{NH_4Cl}} \cdot \frac{n_5}{n_6} \quad (18)$$

Determinarea gradului de transformare realizat într-un anumit timp

Gradul de transformare al componentului valoros realizat într-un anumit timp se determină pe baza curbei cinetice η—τ, obținută în condițiile în care se realizează procesul în reactorul industrial. În vederea trasării curbelor cinetice pentru procesul de caustificare, se folosește instalația din figura 2, iar în vederea trasării curbelor cinetice pentru procesul de descompunere a clorurii de amoniu, se folosește aceeași instalație, cu o mică modificare pentru realizarea posibilității de barbotare a aerului și de absorbție a gazelor degajate, după cum rezultă din figura 3.

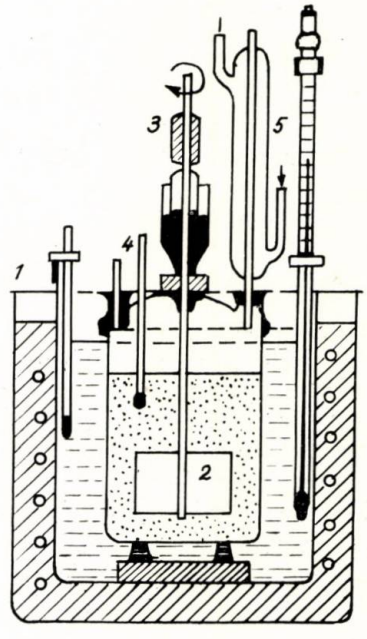


Fig. 2. Instalația pentru trasarea curbelor cinetice la caustificare.

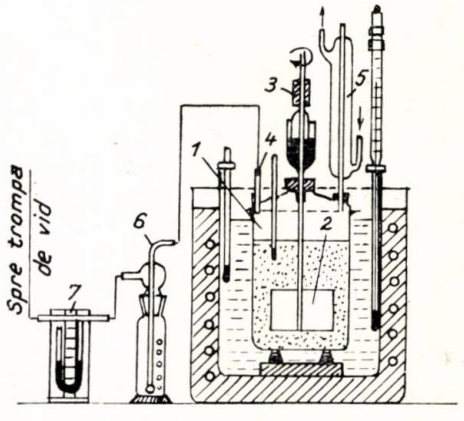


Fig. 3. Instalația pentru trasarea curbelor cinetice la descompunerea clorurii de amoniu.

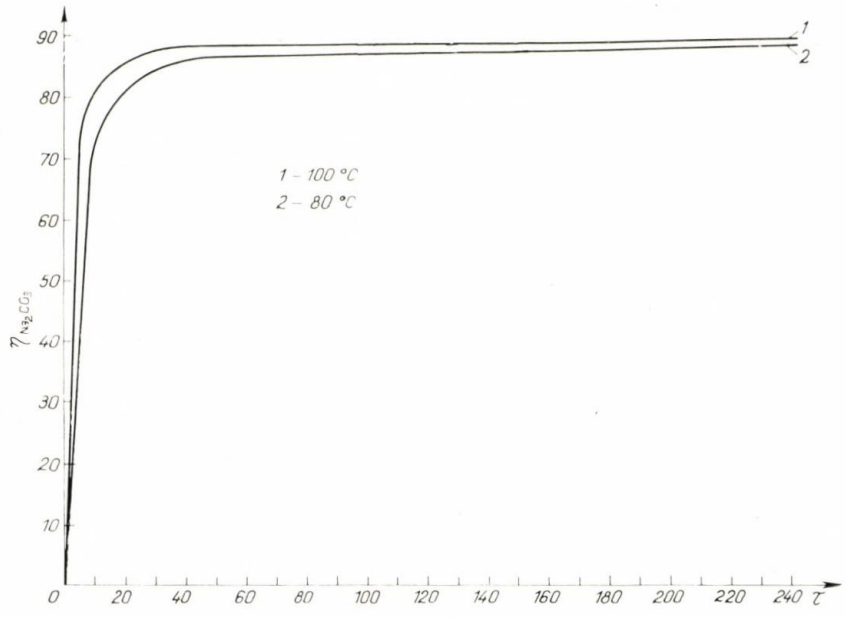


Fig. 4. Curbe cinetice la caustificare.

După cum se remarcă, ambele instalaţii conţin ca elemente de bază reactorul, prevăzut cu sistem de agitare şi refrigerent ascendent, sistemul de realizare şi reglare a temperaturii şi ansamblul de luare a probelor şi de separare a fazei lichide.

Reactorul este reprezentat de un vas cilindric cu capacitatea de aproximativ 3l, înălţimea de 0,22 m şi diametrul 0,135 m; în această calitate putîndu-se utiliza un vas de reacţie din sticlă termorezistentă sau un vas metalic protejat cu email antialcalin.

Agitatorul sub forma unei palete drepte cu dimensiunile 0,10 m/0,024 m se construieşte din sticlă sau din masă plastică rezistentă. Reactorul este prevăzut cu capac cu 3—4 deschideri pentru agitator, refrigerent ascendent, termometru şi, corespunzător, barbotarea aerului, evacuarea gazelor finale şi luarea probelor. Deoarece experienţele se realizează la temperaturi ridicate, în calitate de lichid pentru termostat se foloseşte glicerina sau o soluţie de clorură de calciu.

În scopul trasării curbelor cinetice pentru procesul de caustificare în reactor se introduc 1000 ml soluţie, cu concentraţia în carbonat identică cu aceea utilizată în reactorul industrial (18—19% Na_2CO_3) şi, după atingerea temperaturii de 85°C, printr-o pîlnie metalică se introduce varul, în cantitate corespunzătoare activităţii determinate în prealabil. Începînd cu durata de 3 min se iau probe de suspensie, care se filtrează în instalaţia prezentată în figura 1. În soluţie se determină conţinutul în carbonat şi în hidroxid de sodiu, se calculează ηNa_2CO_3 — şi se trasează curba cinetică $\eta Na_2CO_3 - \tau$. Curba cinetică poate fi utilizată pentru determinarea duratei de atingere a unui anumit grad de transformare sau pentru stabilirea gradului de transformare corespunzător unei anumite durate.

În scopul trasării curbelor cinetice pentru procesul de descompunere a clorurii de amoniu, în reactor se introduc 1000 ml soluţie de la încălzitor sau o soluţie preparată cu o compoziţie apropiată acesteia şi, după atingerea temperaturii de 95°C, se introduce varul, de asemenea în cantitate corespunzătoare activităţii. Începînd cu durata de 1 min, se iau probe de suspensie care apoi se filtrează. In soluţie, se determină conţinutul în ioni de Ca^{2+} şi Cl^-_T, se calculează gradul de transformare a clorurii de amoniu şi se trasează curba cinetică $\eta NH_4Cl - \tau$. Curba cinetică se foloseşte pentru aceleaşi scopuri ca şi aceea de la caustificare.

Rezultate experimentale

Metodele propuse pentru testare au fost analizate, în primul rînd, în vederea verificării reproductibilităţii datelor. În acest scop, experienţele pentru determinarea activităţii s-au efectuat riguros în aceleaşi condiţii, cu var ars într-o singură probă, urmărindu-se precizia determinărilor analitice, precizia luării probelor şi reproductibilitatea datelor la o serie de probe paralele. Rezultatele obţinute au arătat că datele sînt reproductibile şi că metodele propuse pot fi folosite mai eficient decît metoda actuală cu acid clorhidric.

În continuare, s-a determinat activitatea varului atît faţă de carbonatul de sodiu, cît şi faţă de clorura de amoniu, obţinut la diferite temperaturi şi durate de calcinare.

În tabela 1, sînt prezentate datele obţinute pentru temperaturile de 900, 1000, 1100°C şi pentru duratele de calcinare de 1, 2 şi 3, 5 ore.

Din tabelă, se constată că activitatea varului se modifică la creşterea temperaturii şi a duratei de calcinare şi, de asemenea, că activitatea faţă de clorura de amoniu rămîne continuu mai mare decît faţă de carbonatul de sodiu.

În instalaţiile prezentate în figurile 2 şi 3, s-au determinat valorile experimentale pentru trasarea curbelor cinetice ale proceselor considerate. În figura 4 se prezintă, pentru exemplificare, curbele cinetice pentru procesul de caustificare obţinute la temperaturile de 80 şi 100°C.

Din figură se constată că, gradul de transformare a carbonatului de sodiu de 0,85 se realizează în 35 min, la temperatura de 80°C şi 19,5 min., la temperatura de 100°C.

Pentru determinarea vitezei de stingere a varului şi a vitezei de sedimentare a precipitatului de carbonat de calciu, se pot utiliza metodele deja indicate în literatură [8, 11].

Instalaţiile necesare care au fost propuse se pot asambla în cadrul unui stand pentru testarea varului.

Tabela 1

CaO_T	Temperatura de ardere	900°C		1000°C		1100°C	
	Durata de ardere (ore)	$CaO_{(Na_2CO_3)}$	$CaO_{(NH_4Cl)}$	$CaO_{(Na_2CO_3)}$	$CaO_{(NH_4Cl)}$	$CaO_{(Na_2CO_3)}$	$CaO_{(NH_4Cl)}$
93,8	1	35,07	75,5	71,22	88,76	79,60	89,14
93,8	2	72,72	85,0	72,97	87,69	80,89	91,35
93,8	3,5	70,87	87,7	67,02	85,2	72,20	88,47

Concluzii

1. S-au analizat problemele referitoare la necesitatea aprecierii riguroase a calităţii varului folosit în industria produselor sodice şi s-au stabilit metodele de testare a varului pentru procesele de caustificare şi de descompunere a clorurii de amoniu.

2. S-a conceput instalaţia şi s-a stabilit metoda de determinare a activităţii varului faţă de carbonatul de sodiu şi faţă de clorura de amoniu.

3. S-a conceput instalaţia şi s-a stabilit metoda de determinare a curbelor cinetice pentru procesele menţionate.

4. S-a determinat activitatea varului faţă de carbonatul de sodiu şi clorura de amoniu la diferite temperaturi şi durate de obţinere a varului.

Notaţii

$m^\circ[]_s$ — masa iniţială a fazei solide, kg ; M — masa molară;
n°, n — nr. de moli iniţiali, respectiv la un moment dat ;
n^c — număr de moli consumaţi; $V^\circ_{[]_l}$ — volumul fazei lichide, iniţiale m^3;
$\bar{x}$ — concentraţie medie, în fracţii de masă; $\rho^\circ_{[]_l}$ — densitate iniţială kg/m^3;
η_i — grad de transformare;
τ — durată.

Bibliografie

1. Calistru, C., Leonte Cornelia Bul. Inst. Polit. Iaşi, 1960, VI (X), fasc. 3—4, 1960, p. 107.
2. Calistru, C., Leonte Cornelia Tehnologia substanţelor anorganice. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
3. Furnas, C. C. Ind. Eng. Chem. **25,5**, 1931 p. 534.
4. Wührer, J. Chem. Ing. Techn. **1**, 1958, p. 19.
5. Peteu, I., Dumitriu, N. Manufacture of Soda, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967.
6 Dania, M. Metode de analiză în industria chimică anorganică, ed. II E.I.P. Iaşi, 1950.
7. Groşev, A. Analiza tehnică, Editura tehnică, Bucureşti, 1955.
8. * * * — STAS 3970-68; STAS 3910-68.
9. Calistru, C., Leonte Cornelia Bul. Inst. Polit. Iaşi, **VII (XI)**, fasc. 1—2, 1961, p. 117.
10. Robinson, N. Phosphorus and Potassium. **57** ian.-febr. 31, 1972.
11. Bratu, A. Em. Operaţii şi utilaje în industria chimică, Ed. tehnică. Bucureşti, 1970.
12. Baynton R. S. Chemistry and Technologie of Lime and Limestone, Interscience Publication, London, 1967.

◀●●● CRONICĂ ●●●▶

Semicentenarul Facultăţii de farmacie din Bucureşti

În ziua de 24 noiembrie 1973 s-au desfăşurat lucrările Simpozionului dedicat semicentenarului Facultăţii de farmacie din Bucureşti, care, începînd cu anul 1923, a devenit instituţie de învăţămînt superior de sine stătătoare.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de prof. dr. docent C. Anastasatu, rectorul Institutului medico-farmaceutic. La festivitatea de deschidere au fost prezenţi reprezentanţi ai Ministerului Educaţiei şi Învăţămîntului şi ai Ministerului Sănătăţii.

În prima parte a lucrărilor, care s-au desfăşurat în amfiteatrul Facultăţii de petrol şi gaze, a luat cuvîntul prof. dr. Nicolae Ursea, secretar general al Ministerului Sănătăţii; acesta a prezentat situaţia actuală a asistenţei sanitare şi a reţelei farmaceutice, comparativ cu situaţia din trecut, arătînd rolul pe care l-a avut Facultatea de farmacie din Bucureşti la dezvoltarea şi asigurarea unei asistenţe farmaceutice compatibile cu evoluţia generală a învăţămîntului. Prof. Burloiu , director în Ministerul Educaţiei şi Învăţămîntului a prezentat date asupra evoluţiei învăţămîntului farmaceutic, precum şi perspectivele de viitor legate de îmbunătăţirea planurilor de învăţămînt şi a programelor analitice, dezvoltarea cercetării ştiinţifice, posibilitatea înfiinţării învăţămîntului de scurtă durată pe lîngă Facultatea de farmacie.

Din partea Institutului de medicină şi farmacie şi a Facultăţii de farmacie din Iaşi, precum şi a Facultăţii de farmacie din Tg. Mureş a luat cuvîntul prof. E. Grigorescu. Din partea Institutului de medicină şi farmacie şi a Facultăţii de farmacie din Cluj a luat cuvîntul prof. I. Grecu.

În continuare, conf. dr. docent D. Dobrescu, decanul Facultăţii de farmacie din Bucureşti a prezentat referatul:

„*Evoluţia învăţămîntului farmaceutic de la înfiinţare pînă în prezent. Probleme actuale şi de perspectivă*". După un istoric al Facultăţii de farmacie de la începutul practicii farmaceutice în cadrul Facultăţii de medicină şi pînă în zilele noastre, conf. dr. docent D. Dobrescu a prezentat preocupările înaintaşilor de a crea o facultate independentă de Facultatea de medicină, precizînd că recunoaşterea maturităţii învăţămîntului farmaceutic a avut loc la 31 mai 1923, prin adoptarea unei legi referitoare la crearea Facultăţii de farmacie, separat de învăţămîntul medical.

S-a relatat apoi despre aportul adus de numeroşi savanţi români la evoluţia învăţămîntului farmaceutic şi, îndeosebi, al prof. Carol Davila, care, prin întreaga sa activitate, a contribuit la dezvoltarea acestuia. După moartea sa, învăţămîntul farmaceutic cunoaşte un declin, apoi renaşte odată cu preocuparea dr. Ştefan Minovici, (primul decan al Facultăţii de farmacie) de a-l organiza şi dezvolta.

Referindu-se la etapa actuală, conf. dr. docent D. Dobrescu a insistat asupra a două aspecte:

1. Locul farmacistului în diferite sectoare de activitate:

— obţinerea medicamentelor în industria medicamentelor şi oficină;
— controlul medicamentelor;
— difuzarea medicamentelor;

— cercetarea farmaceutică privind obţinerea de noi substanţe, condiţionarea de noi forme farmaceutice, evidenţierea efectelor farmacodinamice, experimentarea în forma clinică (laboratoare de chimie clinică şi toxicologică), în laboratoarele din cadrul armatei şi ale industriei de medicamente.

2. Situaţia farmaciei în ţara noastră. Conf. dr. docent D. Dobrescu a arătat, de asemenea, că în prezent există două institute de cercetări ştiinţifice. ICCF — axat pe cercetarea adaptării produselor străine la noi în ţară şi ICSMCF—a cărui activitate este orientată, în special, spre controlul medicamentului; pentru cercetări originale sperîndu-se deci la activitatea cercetării ştiinţifice în cadrul Facultăţii de farmacie. Se preconizează tot în cadrul Facultăţii de farmacie producţia unor produse necesare în cantităţi mici pe piaţă, scutind astfel industria medicamentelor să le mai producă.

Din partea Oficiului farmaceutic din Timişoara a luat cuvîntul farm. Voiculescu, directorul oficiului.

În partea a doua a programului s-au prezentat următoarele comunicări:

— *Contribuţia cadrelor didactice de la Facultatea de farmacie din Bucureşti la organizarea şi dezvoltarea industriei farmaceutice — prof. Petre Ionescu-Stoian* a arătat că:

Numeroase cadre didactice au sprijinit industria de medicamente prin sinteze şi tehnologii noi, precum şi prin elaborarea unor metode de control al medicamentelor fabricate.

— *Contribuţia cadrelor didactice de la Facultatea de farmacie din Bucureşti la studiul şi valorificarea plantelor medicinale, prof. dr. docent D. Constantinescu* a prezentat rezultatele obţinute la valorificarea plantelor medicinale şi stabilirea unor metode de determinare şi control a conţinutului acestora. A doua parte a simpozionului a avut loc în amfiteatrul Facultăţii de farmacie din Bucureşti unde au fost prezentate următoarele comunicări:

— *Aportul Facultăţii de farmacie din Bucureşti la elaborarea farmacopeelor române* — prof. Petre Ionescu-Stoian. În comunicare, s-a arătat contribuţia adusă de farmacişti la elaborarea farmacopeelor române şi la codificarea medicamentelor.

— *Realizări ale personalului Facultăţii de farmacie din Bucureşti în domeniul sintezei de noi substanţe medicamentoase* — prof. V. Zotta a prezentat o serie de sinteze a unor produse din diferite clase de compuşi cu deosebită importanţă terapeutică. Unele substanţe au fost deja introduse în fabricaţie şi în nomenclator.

— *Aportul Facultăţii de farmacie din Bucureşti în domeniul tehnicii farmaceutice.* În comunicarea făcută, prof. V. Stănescu a prezentat principalele realizări obţinute în domeniul tehnicii farmaceutice privind o serie de obiective care au stat la baza preocupărilor cadrelor didactice de-a lungul anilor, în vederea aportului lor la dezvoltarea industriei farmaceutice.

La catedra de perfecţionare a tehnicii farmaceutice condusă de prof. Petre Ionescu-Stoian, creată în anul 1964, au fost luate în cercetare o serie de probleme, printre care: studiul unor soluţii şi unguente oftalmice, a factorilor ce influenţează procesul de extracţie, stabilirea unor noi metode de extracţie la principiilor active, studierea efectului energiei ultrasonice asupra extracţiei, studiul conservării glicozidelor, a unor dispersii stabile (de exemplu, cea de sulfat de bariu), a excipienţilor pentru unguente, a unor substanţe auxiliare pentru comprimate, a substanţelor pentru straturi de acoperire, studierea obţinerii comprimatelor retard, a comprimatelor pentru antibiograme, precum şi a comprimatelor cu desfacere rapidă. De asemenea, au fost efectuate studii pentru procedee de control a substanţelor medicamentoase, au fost editate monografii şi referate de specialitate.

— *Cercetări ale cadrelor Facultăţii de farmacie pentru elaborarea metodologiei de control al medicamentelor.* În comunicarea făcută, conf. G. Moraid a prezentat principalele preocupări ale cadrelor didactice în domeniul analizei şi controlului medicamentelor şi realizările obţinute.

— *Activitatea cadrelor didactice în domeniul farmacodinamiei* conf. dr. docent D. Dobrescu. În cadrul laboratorului de farmacodinamie, a arătat conf. dr. docent D. Dobrescu, au fost obţinute o serie de realizări privind valorificarea unor plante medicinale indigene testarea unor substanţe noi din punct de vedere farmacodinamic.

— *Contribuţia cadrelor didactice în domeniul toxicologiei.* Conf. I. Popa a arătat în comunicare o serie de rezultate obţinute de către cadrele didactice de la catedra de toxicologie, referitoare la modificarea metodelor clasice de analiză toxicologică şi elaborarea unor noi metode de determinare a diferitelor substanţe. În încheiere conf. S. Tămăşescu a dat citire unei telegrame adresate secretarului general al P.C.R., tovarăşului Nicolae Ceauşescu şi organelor de conducere a partidului.

Cuvîntul de închidere a lucrărilor simpozionului a fost rostit de conf. dr. docent D. Dobrescu, decanul Facultăţii de farmacie.

MARIA MARIN

* * *

V. Jumanca

Procedeu de separare rapidă şi avansată a unor componenţi volatili din amestecuri lichide diluate. Consideraţii teoretice

Separarea produşilor volatili, în cazul unor debite mari de soluţii apoase diluate, se realizează, practic, de cele mai multe ori, prin antrenare cu abur în coloane cu reflux. Acest procedeu permite o separare relativ economică, dar nu întotdeauna suficient de avansată. Ne referim la substanţele nocive şi, în special, la cele care la temperaturile de lucru suferă reacţii reversibile de descompunere — reformare.

În coloanele de antrenare cu reflux, aceşti produşi se descompun în mare parte în zonele inferioare, unde temperatura este mai ridicată şi se reformează la vîrf, unde temperatura este mai coborîtă. În aceste condiţii de desfăşurare a procesului fizic de separare prin rectificare, peste care se suprapune procesul chimic antagonist de descompunere şi reformare a produsului volatil, randamentul coloanelor este nesatisfăcător.

Principiul şi ecuaţia separării

Condiţia esenţială, în cazul arătat pentru o separare avansată, constă în realizarea unor viteze mari de vaporizare şi de separare a fazei de vapori de cea lichidă. Aceste viteze se pot realiza prin supraîncălzire — expandare, cînd vaporizarea este, practic, instantanee şi separarea fazei de vapori de cea lichidă are loc cu mare viteză.

Prin supraîncălzirea unui lichid se formează un disponibil caloric, care la expandare este preluat în cea mai mare parte de procesul de vaporizare, o parte fiind transformat în energie cinetică. La expandarea lichidelor supraîncălzite au loc deci două procese fizice: procesul de vaporizare care depinde de disponibilul de energie legată de transformarea de fază şi procesul de separare a fazelor care depinde de disponibilul de energie liberă care se transformă în energie cinetică.

Separarea prin „supraîncălzire — expandare — condensare" este similară cu o distilare simplă la care sistemul primeşte anticipat întreaga cantitate de energie necesară pentru separarea unei fracţiuni, energie care constă în diferenţa dintre entalpiile amestecului lichid la temperaturile de supraîncălzire şi expandare. Deosebirea dintre cele două procedee apare în viteza extraordinar de mare cu care decurge vaporizarea, în cazul procedeului de „supraîncălzire — expandare — condensare", urmată de separarea rapidă a fazei de vapori şi condensarea ei, ceea ce permite atingerea concentraţiilor minime de pe diagramele de fierbere într-un timp foarte scurt, practic instantaneu. Experimental, aceste concentraţii corespund echilibrelor termodinamice lichid — vapori, la presiunile de expandare. În concluzie, expandarea amestecurilor de lichide supraîncălzite este un proces de separare adiabatic, la care au loc, simultan şi practic instantaneu, vaporizarea şi stabilirea echilibrului termodinamic lichid — vapori, la presiunea de expandare, urmate de separarea rapidă a celor două faze.

Ecuaţia distilării simple, ecuaţia lui R a y l e i g h [1], este valabilă şi pentru separarea prin „supraîncălzire — expandare — condensare".

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x}$$

în care:

L este cantitatea de lichid în fierbere, kg;
x — compoziţia în component volatil a lichidului în fierbere, fracţie de masă;
y — compoziţia în component volatil a vaporilor în echilibru cu lichidul, fracţie de masă;
dL — cantitatea de lichid vaporizată la scăderea concentraţiei componentului volatil cu dx, kg.

Integrînd se obţine:

$$\ln \frac{L_i}{L_f} = \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{y - x}$$

în care:

L_i; L_f reprezintă cantitatea iniţială şi finală de lichid în fierbere, kg;
x_i; x_f — concentraţiile iniţială şi finală ale lichidului, fracţie de masă.

În cazul separării prin „supraîncălzire — expandare — condensare" cantitatea vaporizată de lichid este egală cu:

$$L_i - L_f = \frac{L_i \cdot \Delta H}{y_1 r_1 + (1 - y_1) r_2} \qquad (1)$$

în care:

ΔH este disponibilul caloric, adică diferenţa entalpiilor amestecului lichid la temperaturile de supraîncălzire şi expandare, j/kg;
r_1; r_2 — căldurile latente de vaporizare, j/kg;
y_1;$(1-y_1)$ — concentraţiile componentului uşor volatil şi greu volatil în condensat, fracţie de masă.

Făcînd înlocuirile, se obţine ecuaţia separării prin supraîncălzire — expandare — condensare:

$$\ln \frac{1}{1 - \dfrac{\Delta H}{y_1 r_1 + (1 - y_1) r_2}} = \int_{x_f}^{x_i} \frac{dx}{y - x} \qquad (2)$$

Principiul de calcul al vitezelor de separare ale componenţilor

Pentru rezolvarea practică a separării avansate a unor componenţi din soluţiile diluate, este necesar calculul vitezelor de separare a acestor componenţi la expandare.

După cum s-a arătat, prin expandare moleculele care au trecut practic instantaneu în faza de vapori au un disponibil de energie liberă care se transformă în energie cinetică. În concluzie, se poate afirma că dacă supraîncălzirea se face la temperatura t_1 şi expandarea la temperatura t_2, diferenţa dintre energiile libere la aceste temperaturi ale moleculei care expandează reprezintă lucrul produs la expulzarea ei din jetul de expansiune sau energia cinetică a moleculei în mişcare:

$$\Delta G = G_{t_1} - G_{t_2} = \frac{mv^2}{2} \qquad (3)$$

$$G = H - TS \ [2]$$

$$H = CpT + \Delta H$$

în care:

G este energia liberă, J/kg;
H — entalpia, J/kg;
ΔH — căldura latentă de vaporizare, J/kg;
Cp — căldura specifică, J/kg grd.
S — entropia, J/kg grd.

Făcînd înlocuirile, se obţine următoarea expresie pentru energia cinetică, respectiv energia de expandare a moleculei:

$$\Delta G = (Cp_{t_1} - Cp_{t_2})\, T_2 - (S_{t_1} - S_{t_2})\, T_2 - (S_{t_1} - Cp_{t_1})\, \Delta T + (\Delta H_{t_1} - \Delta H_{t_2}) \qquad (4)$$

în care:

T_1; T_2 reprezintă temperaturile la supraîncălzire, respectiv la expandare, °K;
ΔT — temperatura de supraîncălzire, respectiv diferenţa $T_1 - T_2$, °K.

Se dă un exemplu de calcul al vitezei de expulzare, pentru aldehida acetică din soluţii apoase diluate, supraîncălzite la 170°C şi expandate la presiunea normală, adică la 100°C. Constantele termodinamice pentru molecula de aldehidă acetică la temperatura de supraîncălzire de 443°K şi temperatura de expandare de 373°K sînt următoarele:

$Cp_{443°K} = 70$ J/mol. grd. [3]
$Cp_{373°K} = 64$ J/mol. grd.
$S_{443°K} = 284$ J/mol. grd. [3]
$S_{373°K} = 277$ J/mol. grd.

Energia de expandare calculată în baza relaţiei (4) va fi:

$\Delta G = 15\,353$ J/mol.
$\Delta G = 348{,}9$ J/kg
$1\ J = 0{,}10197$ kg.f.m
$\Delta G = 35{,}5$ kg.f.m/kg
$\Delta G = \dfrac{mv^2}{2}$
$m = 1$ kg
$v = \sqrt{2\Delta G}$
$v = 8{,}4$ m/s

Influenţa presiunii din zona de expandare-condensare asupra separării

Conform principiului Le Châtelier, scăderea presiunii favorizează reacţiile chimice cu creştere de volum, deci eliminarea prin supraîncălzire — expandare a produşilor ce suferă reacţii reversibile, de descompunere — reformare la temperaturile de lucru, ar trebui să fie mai avansată la un vid înaintat. În realitate, lucrurile nu decurg astfel. Cele mai bune rezultate au fost obţinute la vid, dar nu la presiuni mai scăzute de circa 370—300 mm Hg. Rezultatele obţinute, de exemplu la 50 mm Hg, sînt mult mai slabe decît cele obţinute la presiune normală.

Eliminarea produşilor menţionaţi prin procedeul de ,,supraîncălzire — expandare — condensare'' este un exemplu interesant de proces, la care aceeaşi cauză, lucrul la presiuni reduse, are două efecte cu influenţe contrare asupra evoluţiei lui. Într-un sens, uşurează descompunerea produşilor relativ greu volatili în componenţi mai uşor volatili, favorizînd procesul, iar în alt sens, scade viteza de separare a fazelor şi îngreunează condensarea şi eliminarea produşilor reformaţi, ca urmare a creşterii volumului specific al vaporilor, defavorizîndu-l.

În afara efectului favorabil asupra reacţiilor cu creştere de volum, presiunea mai scăzută la expandare, de preferinţă 600—300 mm Hg, mărind coeficienţii de difuziune a vaporilor din jetul de expansie, fără o creştere prea pronunţată a volumelor specifice, măreşte implicit şi gradul de eliminare.

Separarea avansată a doi componenţi prin expandări succesive ale amestecului supraîncălzit

Caracteristica de bază a separării prin ,,supraîncălzire — expandare — condensare'' şi anume realizarea practic instantanee şi simultan a vaporizării şi a echilibrelor termodinamice lichid — vapori oferă posibilitatea separării avansate, a doi componenţi, cu viteze deosebit de mari, prin expandări succesive ale amestecului supraîncălzit (fig. 1).

Faza lichidă supraîncălzită, trecînd din treaptă în treaptă de expandare, se epuizează în componentul volatil. La fiecare treaptă de expandare se condensează o fracţiune, evident fără răcire, din cantitatea totală de vapori ce corespunde diferenţelor de entalpii la temperatura de supraîncălzire şi la temperatura de expandare finală la presiunea normală. Fiecare zonă a expandării succesive reprezintă un sistem

lichid — vapori în echilibru termodinamic, şi, deci, un taler teoretic de distilare. Zona comună de expandare la presiune normală a condensatelor reprezintă primul taler de concentrare, faza lichidă separată în această zonă reprezintă refluxul şi faza de vapori condensată, recepţia. La fel ca la distilarea integrală, separarea se produce prin două procese care decurg în acelaşi timp: epuizarea şi concentrarea componentului volatil. În figura 1, sînt prevăzute trei expandări pe linia de epuizare şi trei pe linia de concentrare.

În cazul distilării integrale, zonele de echilibru termodinamic lichid — vapori, echivalentul talerelor teoretice, sînt rezultatul contactelor dintre vaporii de component greu volatil şi alimentare, respectiv reflux. Pentru separarea celor doi componenţi, sistemul primeşte treptat energia necesară în fierbător şi o cedează după separare în condensator. La un număr infinit de talere teoretice refluxul este minim, adică consumul de energie pentru separare este minim. În cazul separării prin supraîncălzire şi expandări succesive, sistemul primeşte anticipat întreaga cantitate de energie necesară separării, energie care este minimă cînd numărul de expandări este infinit. La un număr infinit de expandări, faza lichidă F_l separată pe linia de concentrare reprezintă numai un component greu volatil şi condensatul reprezentînd recepţia în component uşor volatil va fi maxim.

$$F_l = \frac{L_i \cdot \Delta H}{y_1 r_1 + (1 - y_1) r_2} (1 - y_1) \qquad (5)$$

La un număr restrîns de expandări, faza lichidă separată F_l reprezintă o fracţiune bogată în component greu volatil care se reciclează. Cantitatea de produşi reciclaţi creşte cu scăderea numărului de expandări şi este maxim (reflux total) pentru o singură expandare.

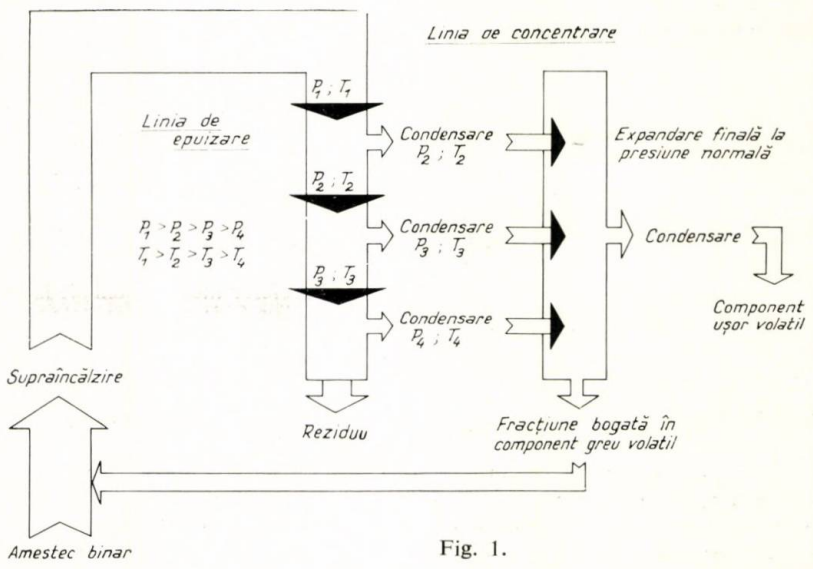


Fig. 1.

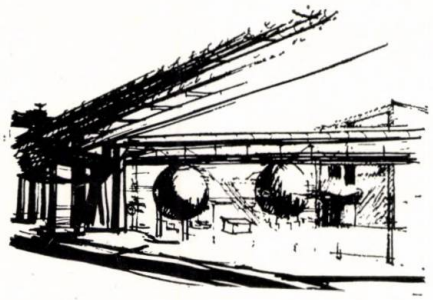
La separarea prin supraîncălzire şi expandări succesive, apare posibilitatea reducerii considerabile a volumelor instalaţiilor de distilare, pe seama unor sisteme de încălzire şi răcire mai eficiente.

Baza experimentală a lucrării

Studiul teoretic prezentat a fost elaborat în baza unor lucrări de cercetare a unor invenţii proprii brevetate şi a unor date experimentale obţinute la faza-pilot semiindustrial. Ca urmare a avantajelor economice oferite, procedeul de separare prin „supraîncălzire—expandare—condensare" se aplică actualmente la scară industrială.

Bibliografie

1. Bratu, Em. A. Operaţie şi utilaje în industria chimică, Bucureşti, Editura tehnică, 1961, II, p. 392.
2. Neniţescu, C. D. Chimie generală, Bucureşti, Editura tehnică, 1963, p. 210, 218.
3. Landolt — Börnstein, Zahlenwerte und funcţionen aus physik-chemie — astronomie — geophisik — technik, Berlin, Springer — Verlag, 1961 4 Teil, Kalorische zustandsgrössen, p. 470.



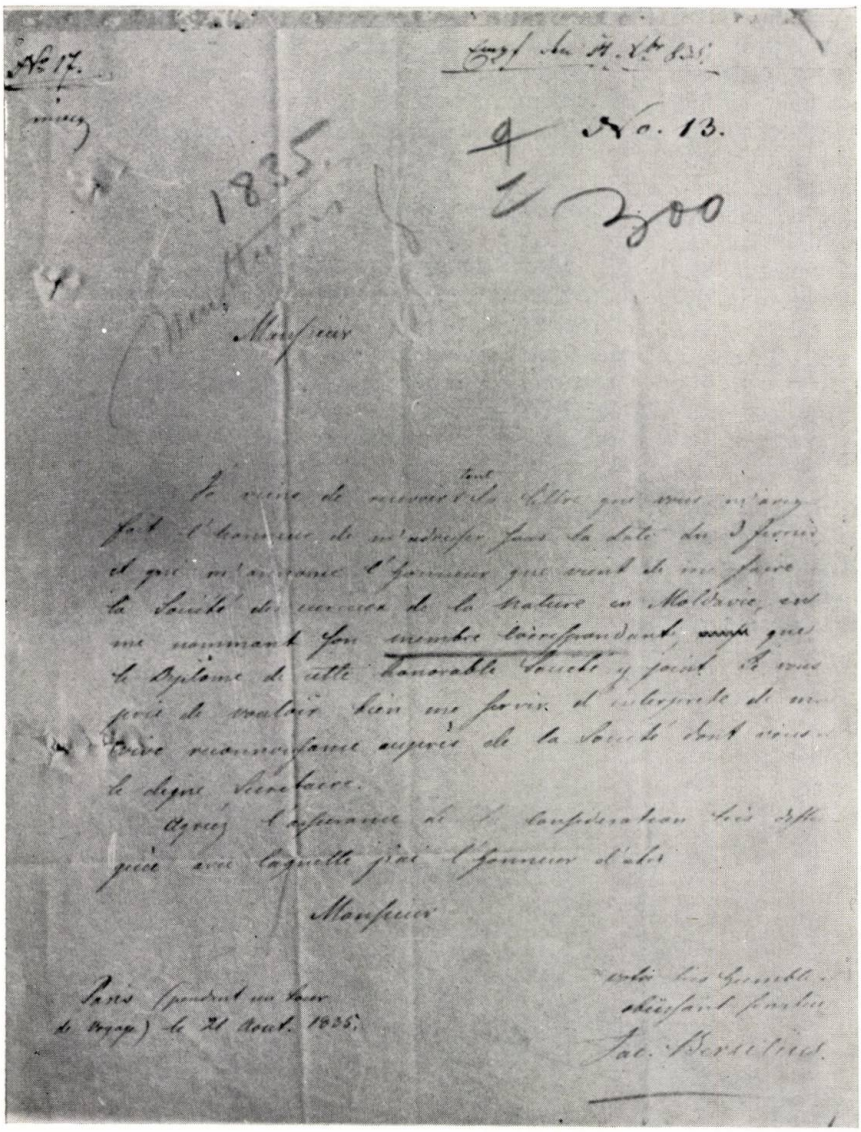
125 de ani de la moartea lui J. Berzelius

La 9 august, 1973 s-au împlinit 125 de ani de la moartea renumitului savant suedez Berzelius, unul din fondatorii chimiei moderne.

Născut în anul 1779, la Näversunda în Suedia, *Jöns Iacob Berzelius* studiază medicina şi chimia la universitatea din Uppsala, afirmîndu-se încă din timpul facultăţii ca un chimist strălucit.

După terminarea studiilor, în 1802, este numit la Stockholm profesor suplinitor, apoi profesor titular de chimie la Institutul Medico-Chirurgical, calitate pe care o va avea pînă la moarte.

Berzelius a fost un mare savant şi unul dintre cei mai renumiţi chimişti ai timpului său; în laboratorul său şi sub îndrumarea sa, s-au format chimişti străluciţi, ca: *Mitscherlich, Heinrich şi Gustav Rose, Wöhler, Magnus ş.a.*, iar cursul său, ajuns la moartea sa, în 1848, la cea de a V-a ediţie, a fost tradus în numeroase limbi, fiind multă vreme considerat cel mai bun tratat de chimie.



Fotocopia scrisorii lui I. Berzelius trimisă în 1835 primei Societăţi ştiinţifice din România „Societatea de Medici şi Naturalişti" din Iaşi.

Contribuţia lui Berzelius la dezvoltarea şi progresul chimiei este fundamentală; el propune împărţirea acestei ştiinţe în chimia minerală şi chimia organică; introduce reprezentarea simbolică a elementelor, cu semnificaţia lor calitativă şi cantitativă, precum şi conceptele de izomer, polimer, alotropie şi cataliză. În acelaşi timp cu Davy, enunţă legile electrostatice şi determină cu precizie echivalenţii unui mare număr de elemente; dezvoltă teoria atomică, substituind hidrogenul introdus de Dalton ca element de bază — cu oxigenul; determină cu mare precizie masa atomică a unui mare număr de elemente şi stabileşte raportul ponderal în care intră în combinaţie elementele, verificînd astfel legile proporţiilor definite şi a proporţiilor multiple.

Prin metodele stabilite de el, Berzelius face analiza unui număr de peste 2000 de substanţe chimice, cu care ocazie descoperă o serie de elemente noi, necunoscute pînă atunci, ca: ceriu, thoriu şi seleniu şi obţine pentru prima dată, în stare pură, vanadiul, zirconiul, tantalul şi siliciul.

Berzelius a cercetat o serie de substanţe organice şi a arătat că teoria atomică se poate aplica şi aici; pentru explicarea formării substanţelor compuse, el admite că puterile valenţiale sînt produse de sarcinile electrice ale atomilor, elaborînd astfel teoria electrostatică a legăturii chimice (teoria dualistă).

Pentru a ţine la curent lumea ştiinţifică cu progresele realizate în fizică şi chimie, Berzelius publică între anii 1821 şi 1848 *„Berichte über die Fortschritte in der Physik und Chemie"*.

Pentru contribuţia lui la dezvoltarea ştiinţei, Berzelius a fost ales membru al Academiei de Ştiinţe Suedeze, precum şi a mai multor societăţi academice străine, fiind considerat pe drept unul din creatorii chimiei moderne.

În anul 1835, *Societatea de Medici şi Naturalişti—Iaşi* îl alege printre cei dintîi membri corespondenţi din străinătate. Într-o scrisoare * trimisă din Paris (redată alăturat în fotocopie), Berzelius exprimă satisfacţia de a face parte din această societate ştiinţifică.

Cu ocazia împlinirii a 125 de ani de la moarte, ne amintim cu respect de acest mare om de ştiinţă şi pentru faptul că a onorat cu numele său, prima societate ştiinţifică din ţara noastră şi a contribuit la afirmarea ei dincolo de hotare.

ST. G. CIULEI

* Arhivele Societăţii Medici şi Naturalişti — Iaşi, Mapa III, dosar nr. 1, document nr. 300.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

M. L. Ursescu şi R. Z. Tudose

TRANSFERUL DE CĂLDURĂ LA LICHIDE ÎN FIERBERE

Procesul fierberii lichidelor are o importanţă deosebită datorită aplicaţiilor industriale numeroase în termoenergetică, industria chimică şi petrochimică, în energetica nucleară, la instalaţiile frigorifice etc.

Deşi procesul este cunoscut şi aplicat de multă vreme, cercetarea sa aprofundată s-a făcut abia în ultimele decenii, sub impulsul unor aplicaţii speciale: răcirea reactorilor nucleari sau a motoarelor rachetelor pentru călătorii în spaţiul cosmic, unde este nevoie să se îndepărteze continuu cantităţi enorme de căldură produse în spaţii foarte mici; de exemplu, într-un reactor nuclear se degajă în mod obişnuit o cantitate de căldură de $8{,}9 \cdot 10^9$Kcal/m³h, în timp ce la un cazan de abur de cel mai perfecţionat tip, căldura degajată este de $3{,}5 \cdot 10^5$Kcal/m³h.

Mecanismele prin care se produce transferul de căldură la lichidele în fierbere sînt mult mai complexe decît în cazul convecţiei obişnuite, căci, în afară de parametrii asociaţi convecţiei: geometria sistemului, viscozitatea, densitatea, căldura specifică, conductivitate termică, trebuie să se ţină seama de parametrii asociaţi fierberii: tensiunea superficială, căldura latentă de vaporizare, presiunea sistemului, densitatea vaporilor, starea suprafeţei de încălzire.

Din cauza numărului mare de variabile care caracterizează procesul de fierbere, pînă în prezent nu s-au putut stabili relaţii generale sigure de calcul care să permită evaluarea cantităţii de căldură transferată în decursul procesului, deşi s-au făcut progrese considerabile în privinţa înţelegerii mecanismelor, stabilindu-se existenţa unor regimuri distincte de fierbere, în care transferul de căldură se realizează prin mecanisme diferite şi deci, este nevoie de tipuri diferite de relaţii de calcul pentru a putea exprima matematic fenomenele care se produc.

În continuare, se prezintă succint principalele teorii şi fenomene referitoare la fierberea lichidelor, mecanismele de transfer de căldură şi relaţiile de calcul stabilite pe baza lor, factorii care influenţează procesul, precum şi procedeele de intensificare a transferului de căldură.

Mecanismul fierberii

a. *Regimurile de fierbere.* Dacă se examinează un sistem simplu de fierbere, ce constă dintr-o suprafaţă de încălzire sub formă de fir metalic sau placă, plasată într-o masă de lichid neagitat din exterior, la temperatura de saturaţie — aşa-zisul proces de *fierbere în vas* — se pune în evidenţă succesiunea regimurilor de fierbere [1]. Cît timp temperatura suprafeţei de încălzire este numai cu cîteva grade mai mare decît temperatura de saturaţie a lichidului, căldura se transmite prin convecţie naturală; curenţii de convecţie deplasează lichidul supraîncălzit şi se produce evaporare numai la suprafaţa liberă.

Mărindu-se temperatura suprafeţei de încălzire, se ajunge la un moment dat ca în anumite puncte „favorizate" ale suprafeţei, nivelul de energie al lichidului să devină suficient de ridicat pentru ca grupuri de molecule să se desprindă de cele înconjurătoare şi să treacă în stare de vapori, dînd naştere la nuclee de bule.

Bulele de vapori sînt la început foarte mici şi se condensează înainte de a atinge suprafaţa liberă a lichidului, dar pe măsură ce creşte temperatura suprafeţei de încălzire, devin tot mai numeroase şi mai mari şi ajung la suprafaţa lichidului.

Fenomenele descrise se pot urmări pe graficul din figura 1, trasat pentru un sistem constînd dintr-un fir de platină încălzit electric, aşezat orizontal într-o masă nemişcată de apă distilată, la presiune atmosferică şi temperatura de saturaţie de 100°C; pe ordonată este notată densitatea fluxului termic q/A, iar în abscisă, supraîncălzirea ΔT_x, a masei de lichid (diferenţa dintre temperatura suprafeţei de încălzire şi temperatura de saturaţie a lichidului).

Pe grafic se poate urmări succesiunea celor 5 regimuri care se pun în evidenţă la fierberea lichidelor.

Regimul 1 este intervalul în care transferul de căldură se realizează prin convecţie naturală obişnuită.

În regimurile 2 şi 3, unde se desfăşoară procesul *fierberii globulare,* densitatea fluxului termic creşte foarte mult cu creşterea supraîncălzirii; în regimul cu bule izolate 2, cea mai mare parte a căldurii se transmite de la suprafaţă către lichid prin schimb vapori-lichid, însă pe măsură ce bulele devin mai numeroase, în timpul creşterii ele împing lichidul fierbinte de lîngă suprafaţă în masa de lichid mai

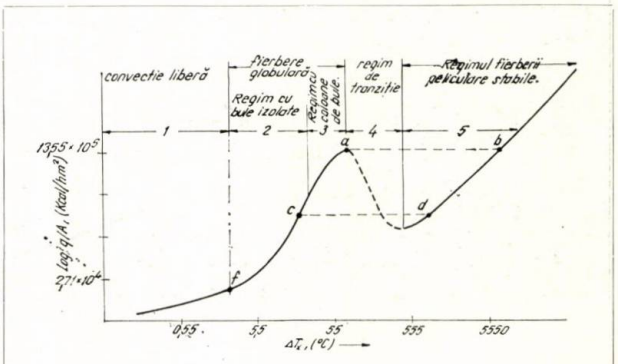


Fig. 1. Curba caracteristică de fierbere a apei la presiune atmosferică pe un fir sau o suprafaţă metalică

rece, apoi, datorită desprinderii bulelor de pe suprafaţă, lichidul mai rece, se deplasează către suprafaţa de încălzire. Pe măsură ce avansează încălzirea suprafeţei, numărul de bule emise creşte într-atît, încît încep să se atingă între ele şi, în final, să se unească în coloane continue caracteristice regimului 3, cînd schimbul de căldură prin evaporare devine predominant.

Pe măsură ce coloanele de vapori devin mai numeroase, se ajunge la situaţia corespunzînd punctului a, *de flux termic unitar critic* sau flux termic unitar maxim, după care, la ridicarea temperaturii suprafeţei, cantitatea de căldură transferată scade, datorită acoperirii parţiale a suprafeţei de încălzire cu un film izolator de vapori, regimul 4 de fierbere tranzitorie.

Progresînd cu încălzirea firului, întreaga suprafaţă a sa se acoperă de vapori, regimul 5 de fierbere peliculară, iar transferul de căldură se realizează atît prin bulele de vapori care se desprind din filmul de vapori, cît şi pe seama radiaţiei termice.

Înţelegerea procesului de transfer de căldură la fierberea lichidelor necesită, în primul rînd, cunoaşterea mecanismelor de formare a bulelor (nucleaţia) şi apoi a schemei de curgere produsă de creşterea, desprinderea şi deplasarea bulelor în lichid (dinamica bulelor).

b. *Nucleaţia.* Este un proces la scară moleculară, cînd se formează nuclee de vapori a căror dimensiune depăşeşte puţin pe cea de echilibru termodinamic, condiţia esenţială pentru producerea acestor nuclee fiind gradul de supraîncălzire a lichidului. Sînt cunoscute şi studiate două tipuri de condiţii de nucleaţie: în lichide pure şi pe suprafeţe.

La *nucleaţia în lichide pure*, datorită fluctuaţiei termice în masa lichidului sau datorită reducerii locale a presiunii, aşa cum au demonstrat lucrările lui Volmer [2], Bernath [3] şi Reiss [4], se formează grupuri de molecule-nuclee cu un nivel de energie ridicat.

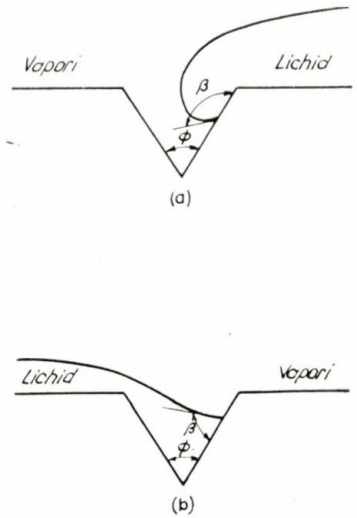


Fig. 2.

Pentru ca un nucleu să se poată transforma în bulă, dimensiunea lui trebuie să depăşească pe cea corespunzătoare stării de echilibru termodinamic:

$$p_v - p_l = \frac{2\sigma}{R}. \tag{1}$$

Exprimînd presiunea de vapori a lichidului supraîncălzit în funcţie de supraîncălzirea $T_v - T_{sat}$, cu ajutorul ecuaţiei Clausius-Clapeyron putem calcula raza critică a nucleului cu relaţia:

$$R = \frac{2\sigma}{L_v \rho_v} \cdot \frac{T_{sat}}{T_v - T_{sat}}. \tag{2}$$

Studiul nucleaţiei în lichide pure nu are importanţă practică. În majoritatea cazurilor fierberea este influenţată de prezenţa suprafeţelor, gazelor dizolvate în lichid sau particulelor solide suspendate în lichid. De exemplu, pentru apă distilată la presiunea atmosferică, teoria prevede o supraîncălzire de $\sim 50°C$, însă, în mod experimental, fierberea s-a declanşat la $\sim 17°C$, iar în prezenţa unor suprafeţe comerciale supraîncălzirea necesară a fost de numai cîteva grade.

Un gen de nucleaţie înrudit cu acesta este nucleaţia produsă în lichide pure de către neutroni lenţi sau rapizi, raze gamma, particule β şi produse de fisiune nucleară, cînd nucleele de vapori se formează datorită transferării energiei de la aceste particule la electronii lichidului supraîncălzit, energie care se regăseşte sub formă de căldură [5]. Nucleaţia de acest tip este favorizată şi de gazele care apar în masa lichidului, datorită efectului radiolitic; ea se produce în reactorii nucleari omogeni unde fisiunea nucleelor de uraniu are loc în lichidul care transportă substanţa activă.

Numărul mare de nuclee de vapori produse în intervale foarte scurte duce la o variaţie rapidă a densităţii fluidului care poate să perturbe funcţionarea normală a reactorului.

Nucleaţia pe suprafeţe se realizează cu un material solid neumectabil suspendat în lichidul saturat sau cu suprafaţe de încălzire care sînt în contact cu lichidul saturat. În primul caz, pe suprafaţa particulelor solide se va reţine o cantitate redusă de gaz care va favoriza nucleaţia, deci va fi necesară o supraîncălzire mai redusă pentru declanşarea fierberii.

Pentru determinarea razei critice a bulei în [6] se dă o metodă de calcul, funcţie de cantitatea de gaz w_g conţinută în nucleu, care conduce la relaţia:

$$R = 3\left(\frac{w_g K T_v}{8\pi\sigma}\right)^{1/2}. \tag{3}$$

În cazul al doilea, s-a arătat experimental că pe suprafaţa de încălzire există totdeauna zgîrieturi minuscule, pori, în care sînt reţinute cantităţi mici de gaze sau vapori care înlesnesc nucleaţia; întrucît aceasta este situaţia întîlnită frecvent în aplicaţii practice, ea a fost studiată mai amănunţit şi se va prezenta în continuare un mecanism [7] care explică foarte bine nucleaţia de acest fel.

În figura 2 este arătat mecanismul de prindere în „capcană" a gazelor sau a vaporilor în cazul avansării peste zgîrietură a unui front de lichid (2a) sau a unui front de vapori (2b).

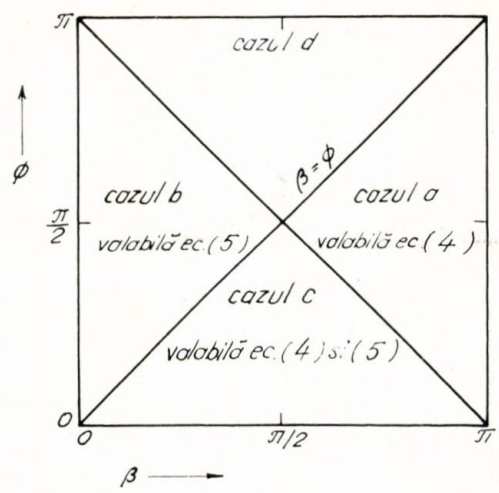


Fig. 3. Rugozitatea suprafețelor clasificate conform relației $\beta = f(\varnothing)$

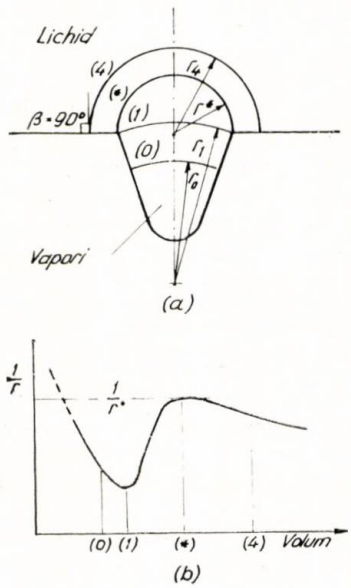


Fig. 4. (a) cavitate conică cu $\beta = 90°$; (b)-variația razei cu volumul bulei

În prima situație, lichidul va umple complet cavitatea, dacă $\beta \leqslant \Phi$, iar dacă:

$$\beta > \Phi \tag{4}$$

în cavitate se va reține o cantitate de gaz sau vapori care va favoriza nucleația.

În situația din figura 2b, în cavitate va rămîne permanent o cantitate de lichid, dacă:

$$\beta < \pi - \Phi \tag{5}$$

și nucleația va fi mai dificilă.

Pe baza modelului propus, cavitățile suprafețelor s-au împărțit în 4 grupe, așa cum se arată în figura 3:

a) este valabilă condiția $\beta > \Phi$, favorizează nucleația;

b) este valabilă condiția $\beta < \pi - \Phi$, nu favorizează nucleația;

c) valabile ambele condiții, cavitățile, o dată umplute cu o fază, nu pot fi purjate de cealaltă fază;

d) nu este valabilă nici una din condiții, cavitățile sînt puțin adînci și nu favorizează nucleația.

Din mecanismul prezentat și din alte lucrări [8] rezultă că numai cavitățile suprafețelor de încălzire favorizează nucleația, iar proeminențele suprafețelor sînt, din acest punct de vedere, „inactive" și inferioare chiar unei suprafețe plane.

Cu ajutorul figurii 4, reprezentînd evoluția unei bule care ia naștere pe o cavitate a suprafeței [9] și a figurii 5, reprezentînd modelul propus de [10], s-a definit noțiunea de rază critică și s-a calculat gama de dimensiuni care pot deveni active la diferite supraîncălziri.

Soluția grafică pentru problema de termoconducție, în cazul modelului propus, este dată în figura 6, unde intersecțiile curbei caracteristice de echilibru cu curbele de termoconducție tranzitorie dau valoarea razelor bulelor la sfîrșitul perioadei de așteptare:

$$R_{max} = \frac{\delta}{2C_1}\left[1 - \frac{\theta_{sat}}{\theta_s} + \sqrt{\left(1 - \frac{\theta_{sat}}{\theta_s}\right)^2 - \frac{8C_5\sigma T_{sat}}{L_v\rho_v\theta_s}}\right] \tag{6}$$

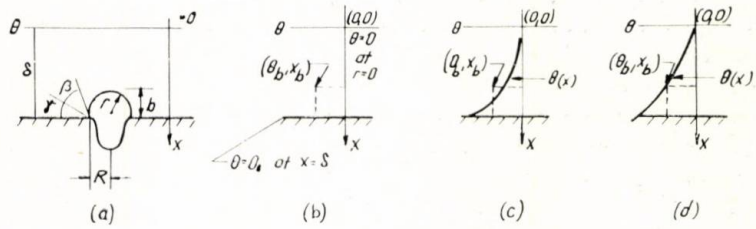


Fig. 5. Model pentru calculul perioadei de așteptare: a — nucleul bulei la gura cavității b — profilul temperaturii la $t = 0$ cavității; c — profilul temperaturii la $0 < t < t_w$; d — sfîrșitul perioadei de așteptare

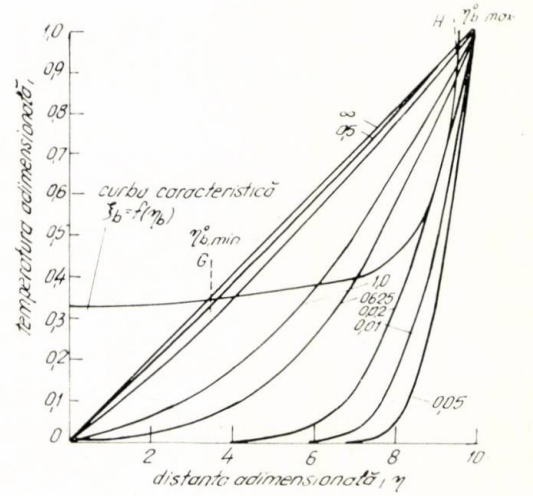


Fig. 6. Variația temperaturii adimensionale funcție de distanța adimensională, pentru temperatură constantă a suprafeței, timpul adimensional $\alpha t/\delta^2$ fiind parametru

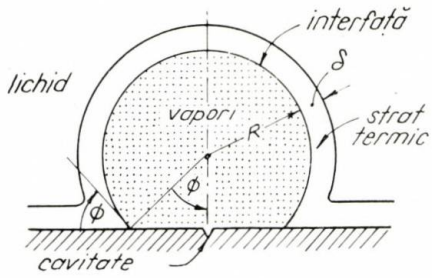


Fig. 7. Model simplificat pentru creșterea bulei

$$R_{min} = \frac{\delta}{2C_1}\left[1 - \frac{\theta_{sat}}{\theta_s} - \sqrt{\left(1 - \frac{\theta_{sat}}{\theta_s}\right)^2 - \frac{8C_3\sigma T_{sat}}{L_v\rho_v\theta_s}}\right] \quad (7)$$

unde $\theta_{sat} = T_{sat} - T_0$; $\theta_s = T_s - T_0$; T_s — temperatura suprafeței.

Pe baza acestor relații, se calculează supraîncălzirea necesară declanșării fierberii:

$$\theta_s = \theta_{sat} + \frac{4\sigma T_{sat}C_3}{L_v\rho_v} + 2\sqrt{\left(\theta_{sat} + \frac{2\sigma T_{sat}C_3}{L_v\rho_l\delta}\right)\left(\frac{2\sigma T_{sat}C_3}{L_v\rho_v\delta}\right)} \quad (8)$$

Pe baza modelului din figura 7, H a n [11] a propus o metodă de calcul a razei critice și a perioadei minime de așteptare (t_w) pe baza grosimii (δ), a stratului limită termic care înconjoară bula, pentru care a dat relația:

$$\delta = (\pi\alpha t_w)^{1/2}. \quad (9)$$

Rezolvînd problema de termoconducție, se obține formula pentru raza critică:

$$R_{crit} = \frac{[\pi\alpha\,(t_w)_{min}]^{1/2}}{3} \cdot \frac{T_w - T_{sat}}{T_w - T_l} = \frac{4T_{sat}\sigma}{(T_w - T_{sat})\,\rho_v L_v} \quad (10)$$

și pentru perioada minimă de așteptare:

$$(t_w)_{min} = \frac{144\,(T_w - T_l)^2\,T_{sat}^2\sigma}{\pi\alpha\rho_v^2 L_v^2\,(T_w - T_{sat})^4} \quad (11)$$

c. *Dinamica bulelor.* Cunoașterea condițiilor în care cresc și se deplasează bulele, a schemei de curgere ce se stabilește în timpul fierberii, are o importanță deosebită pentru determinarea căldurii transferate.

Creșterea bulei în *cîmp termic uniform*, studiată cel mai mult din punct de vedere analitic, se întîlnește în cazul nucleației în lichide pure, cînd dimensiunea nucleului a depășit-o pe cea de echilibru termodinamic, iar bula crește datorită faptului că presiunea vaporilor nu mai este echilibrată de forțele tensiunii superficiale. În faza inițială de creștere, procesul este controlat de forțele de inerție și de tensiune superficială a lichidului; pe baza ecuației de mișcare și de continuitate, se calculează cîmpul de viteze, cu ajutorul ecuației lui Rayleigh:

$$\rho_l\left(R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2\right) = \Delta p - \frac{2\sigma}{R}. \quad (12)$$

În ultima parte a existenței bulei, se pot neglija forțele de inerție și de tensiune superficială a lichidului înconjurător, presiunea se poate considera uniformă atît în bulă, cît și în lichid, iar creșterea este controlată de viteza cu care este adusă căldura din lichid la interfața lichid-vapori, pentru a asigura producerea vaporilor. Viteza de creștere se calculează cu ajutorul ecuației energiei aplicată la bula sferică [12], [13], obținîndu-se relația:

$$R(t) = 2C_1\sqrt{\alpha_l t}. \quad (13)$$

Constanta C_1 este o funcție implicită de numărul Jakob:

$$Ja = \frac{\rho_l\,C_l\,(T_w - T_{sat})}{L_v\,\rho_v} \quad (14)$$

și de raportul densităților:

$$C_1 = f\,(Ja,\ \rho_l/\rho_v). \quad (15)$$

Creșterea bulei în cîmp termic neuniform, respectiv în stratul limită termic adiacent suprafeței de încălzire, este mai dificil de tratat analitic, dar se cunosc unele rezolvări a problemei:

— H a n [11], pe baza modelului din figura 7, a stabilit următoarea relație pentru raza curentă a bulei:

$$R(t) = C\frac{2}{\sqrt{\pi}}\,Ja\left[1 - \frac{(q/A)_b\sqrt{\pi\alpha_l t}}{2\lambda\Delta T}\right]\sqrt{\alpha_l t} \quad (16)$$

— P l e s s e t și Z w i c k [14] au rezolvat și ei problema creșterii bulei în cîmp neizoterm, obținînd următoarea relație de calcul pentru faza de creștere asimptotică:

$$R(t) = (\pi t)^{1/2}\,(\lambda\rho C)_l^{1/2}\left(\frac{T_l - T_v}{L_v\rho_v}\right). \quad (17)$$

Modelarea procesului de transfer de căldură

Procesul fierberii lichidelor fiind atît de complex, nu s-au putut stabili pe cale analitică relații fundamentale de calcul și s-a recurs de multe ori la analiza dimensională, pentru a se putea descrie cantitativ transferul de căldură în cadrul diverselor regimuri de fierbere.

În continuare, se prezintă principalele mecanisme de transfer de căldură propuse și relațiile stabilite pe baza lor:

— H s u și G r a h a m [10] și H a n [11] au propus mecanismul de transfer de căldură prezentat în figura 8.

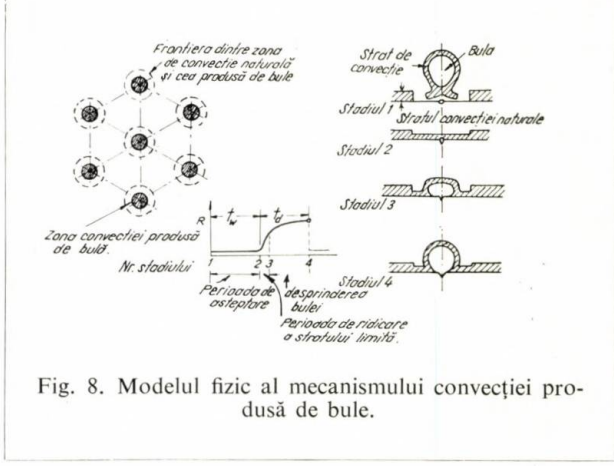


Fig. 8. Modelul fizic al mecanismului convecției produsă de bule.

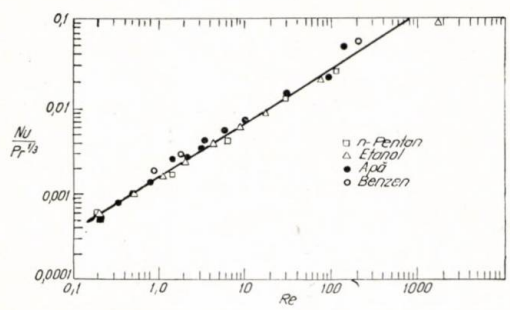


Fig. 9. Relaţia Forster-Zuber (sînt reprezentate numai datele în apropierea lui Δ T critic)

Pe baza unor fotografii de interferenţă au pus în evidenţă existenţa unui strat de lichid supraîncălzit, adiacent suprafeţei de încălzire, strat care este împins în masa de lichid mai rece de bulele de vapori în creştere. În momentul desprinderii bulei de pe suprafaţă, ea transportă lichidul supraîncălzit dintr-o „regiune de influenţă", avînd diametrul egal cu dublul diametrului bulei, iar locul rămas liber este ocupat de lichidul mai rece, cu temperatura medie a masei de lichid.

Căldura transportată de o bulă este:

$$\Delta q = 2\rho_l C_l (T_w - T_\infty)\, D_b^2 (\pi \alpha t_w)^{1/2}, \tag{18}$$

iar căldura totală transportată de bule este:

$$q = 2\rho_l C_l (T_w - T_\infty)\, n.f.\, D_b^2 (\pi \alpha t_w)^{1/2} \tag{19}$$

unde: D_b este diametrul bulei; n-numărul centrilor activi de nucleaţie; f-frecvenţa de desprindere a bulelor.

Pentru regiunea suprafeţei de încălzire cuprinsă între „zonele de influenţă", calculele s-au efectuat cu relaţiile uzuale pentru convecţia naturală.

Forster şi Greif [15] explică transferul intens de căldură, datorită schimbului vapori-lichid în timpul creşterii bulei, după desprinderea de pe suprafaţa de încălzire, însă experimentările au arătat că, cantitatea de căldură consumată pentru producerea vaporilor din toate bulele este mică în raport cu toată cantitatea de căldură transferată, crescînd pe măsură ce creşte densitatea fluxului termic.

Şi alţi cercetători [16] au tras concluzia că, contribuţia căldurii latente şi a convecţiei este diferită, în funcţie de regimul de fierbere.

Pentru introducerea grupurilor adimensionale necesare analizei, Forster şi Zuber [17] iau drept viteză caracteristică viteza de deplasare radială a interfeţei vapori-lichid, în timpul creşterii bulei $\frac{dR}{dt} = \dot{R}$ şi obţin:

$$Re_b = \frac{R\,\dot{R}\rho_l}{\mu_l} = \frac{\rho_l}{\mu_l}\left(\frac{C_l \rho_l \Delta T_x \sqrt{\pi \alpha_l}}{L_v \rho_v}\right)^2 \tag{20}$$

$$Nu_b = \frac{q/A \cdot R}{\Delta T_x \lambda_l} = \frac{q/A}{\lambda_l}\left[\frac{\sqrt{\pi \lambda_l \rho_l C_l}}{L_v \rho_v}\left(\frac{2\sigma}{\Delta p}\right)^{1/2}\left(\frac{\rho_l}{\Delta p}\right)^{1/4}\right] \tag{21}$$

cu care stabilesc relaţia finală de calcul:

$$Nu_b = 0{,}0015\, Re_b^{0,62} Pr_l^{0,33}. \tag{22}$$

Această relaţie concordă cu o serie de date experimentale [18, 19], după cum se vede în figura 9.

Forster şi Greif [15], pe baza aceluiaşi mecanism, definesc grupurile adimensionale în felul următor:

$$Re_b = \frac{\pi}{2}\frac{\rho_l}{\mu_l}\left[\frac{(\rho_l C_l \lambda_l)^{1/2}(T_l - T_v)}{L_v \rho_v}\right]^2 \tag{23}$$

$$Nu_b = \frac{q/A\,\dfrac{2\sigma}{\Delta p}}{\lambda_l \Delta T_x} \tag{24}$$

cu care stabilesc formula de calcul:

$$\frac{q/A \cdot \dfrac{2\sigma}{\Delta p}}{\lambda_l \Delta T_x} = C_1\left\{\frac{\rho_l}{\mu_l}\left[\frac{C_l \rho_l (\pi \alpha_l)^{1/2} T_{sat}}{(L_v \rho_v)^2\ 778}\,\Delta p\right]^2\right\}^{1/5} Pr_l^{1/3}. \tag{25}$$

Rohsenow [20] propune următorul mecanism de transfer de căldură: bulele cresc, se desprind de pe suprafaţă şi deplasează un volum de lichid egal cu propriul lor volum, creînd în jurul lor o agitare intensă, respectiv un schimb intens de căldură prin convecţie; bulele acţionează ca nişte agitatoare mecanice şi se pot stabili relaţii de calcul asemănătoare, ca formă, cu cele pentru transferul de căldură la convecţia forţată.

El foloseşte formula lui Fritz [21] pentru diametrul bulei:

$$D_b = C_d \beta \left[\frac{2\sigma}{g(\rho_l - \rho_v)}\right]^{1/2} \tag{26}$$

şi stabileşte forma grupurilor adimensionale:

$$Re_b = \frac{G_b D_b}{\mu_l} = C_R \beta \frac{q/A}{\mu_l \cdot L_v}\left[\frac{\sigma}{g(\rho_l - \rho_v)}\right]^{1/2} \tag{27}$$

$$Nu_b = \frac{q/A\ \ Db}{\Delta T_x \lambda_l} = C_N \beta \frac{q/A}{\Delta T_x}\left[\frac{\sigma}{g(\rho_l - \rho_v)}\right]^{1/2}. \tag{28}$$

Se obţine formula de calcul:

$$\frac{q/A}{\Delta T_x \lambda_l}\left[\frac{\sigma}{g(\rho_l - \rho_v)}\right]^{1/2} = \frac{1}{C_{sf}}\left\{\frac{q/A}{\mu_l L_v}\left[\frac{\sigma}{g(\rho_l - \rho_v)}\right]^{1/2}\right\}^{0,667} Pr_l^{-0,7} \tag{29}$$

care, pusă sub forma:

$$\frac{C_l \Delta T_x}{L_v} = C_{sf}\left\{\frac{q/A}{\mu_l L_v}\left[\frac{\sigma}{g(\rho_l - \rho_v)}\right]^{1/2}\right\}^{0,33} Pr_l^{1,7} \tag{30}$$

este comparată, în figura 10, cu datele experimentale.

Valoarea constantei C_{sf} variază între 0,0027 ÷ 0,015, funcţie de sistemul suprafaţă încălzitoare-lichid.

S-au mai propus o serie de mecanisme de transfer de căldură, dar relaţiile de calcul stabilite pe baza lor verifică numai un număr restrîns de date experimentale; se citează, în acest sens, lucrările lui Gilmour [22], Levy [23] şi Tien [24].

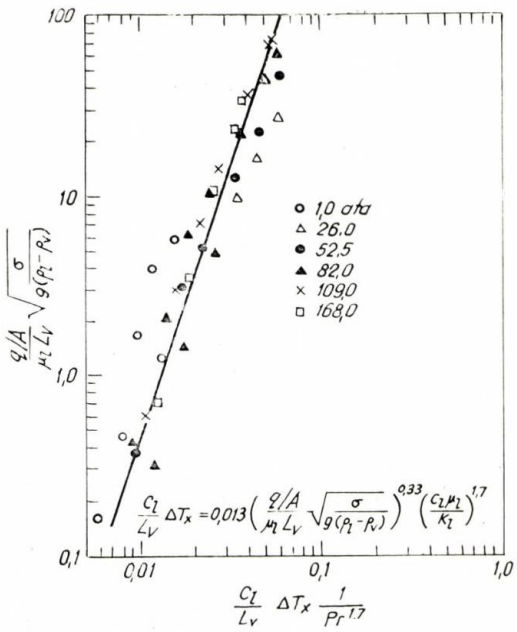


Fig. 10. Compararea ecuației lui Rohsenow cu datele pentru fierberea apei în vas

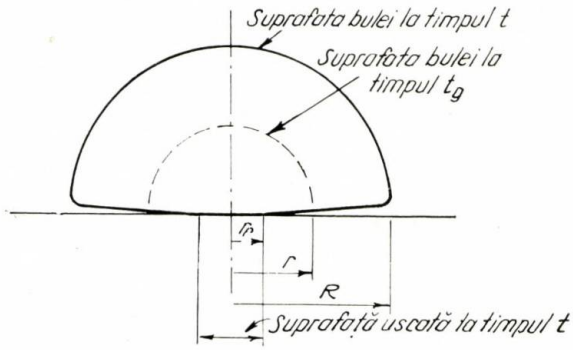


Fig. 11. Bulă emisferică cu microstrat

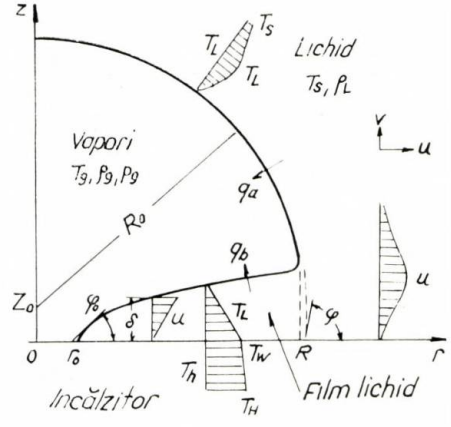


Fig. 12. Bulă cu film lichid

O mențiune specială trebuie făcută pentru mecanismul propus de K u r i h a r a și M y e r s [25], care măsurînd numărul centrilor activi de nucleație n, și folosind grupurile adimensionale sub forma propusă de Rohsenow, au stabilit o relație de calcul, care pentru prima dată ține seama de caracteristicile de nucleație a suprafeței de încălzire:

$$\frac{q/A}{\lambda_l (T_w - T_{sat})} = K \left(\frac{\rho_l}{\mu_l} \right)^{1/3} n^{1/3} Pr_l^{-0,89}. \tag{31}$$

K u t a t e l a d z e [26], pe baza analizei dimensionale, făcînd o selecționare a relațiilor de calcul propuse de o serie de cercetători sovietici, a stabilit următoarea formulă generalizată:

$$Nu_b = A \; Pr_l^{n_1} \; Pe^{n_2} \; K_p^{n_3} \; K_t^{n_4} \; Ar^{n_5}. \tag{32}$$

Valorile coeficientului A și ale exponenților sînt date în tabela de mai jos:

Autorii	A	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5
M. A. K i c i g h i n;	$1{,}04.10^{-4}$	0	0,7	0,7	0	0,125
N. I. T o b i l e v i c i	7.10^{-4}	—0,35	0,7	0,7	0	0
S. S. K u t a t e l a d z e						
V. M. B o r i ș a n s k i;	$8{,}7.10^{-4}$	0	0,7	0,7	0	0
F. P. M i n c e n k e						
G. N. K r u j i l i n;	0,082	—0,5	0,7	0,7	0,377	0
J. K. A v e r i n						
D. A. L a b u n ț o v	0,125	—0,32	0,65	0	0,35	0

Grupurile adimensionale au forma:

$$Nu_b = \frac{h}{\lambda_l} \left[\frac{\sigma}{g (\rho_l - \rho_v)} \right]^{1/2} \tag{33}$$

$$Pe = \frac{q/A}{\alpha_l \rho_v L_v} \tag{34}$$

$$Kt = \frac{(\rho_v L_v)^2}{C_l T_s \rho_l [\sigma_g (\rho_l - \rho_v)]^{1/2}} \tag{35}$$

$$Ar = \frac{g}{\nu_l^2} \left[\frac{\sigma}{g (\rho_l - \rho_v)} \right]^{3/2} \left(\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_l} \right) \tag{36}$$

$$K_p = \frac{p}{[\sigma_g (\rho_l - \rho_v)]^{1/2}} \tag{37}$$

În ultima vreme, s-a propus un mecanism de explicare a transferului de căldură intens la fierberea lichidelor, prin evaporarea unui film lichid subțire aflat pe frontiera solidă încălzită, sub bula de vapori, în timpul cît aceasta crește atașată de suprafață; existența acestui film lichid, denumit „microstrat", a fost pusă în evidență prin variațiile pronunțate a temperaturii suprafeței de încălzire, în intervale de timp scurte, variații observate și măsurate de H s u și S c h m i d t [27], M o o r e și M e s l e r [28], R o g e r s și M e s l e r [29], H e n d r i c k s și S h a r p [30] ș.a.; mecanismul de producere și evaporare a „microstratului" a fost studiat temeinic în lucrările lui K a t t o și Y o k o y a [31], B o n n e t [32], C o o p e r și L l o y d [33], K a t t o și S h o j i [34], K o t a k e [35]. În figura 11 se arată modelul folosit [33, 35] pentru stabilirea condițiilor hidrodinamice de formare a „microstratului", iar în figura 12 sînt prezentate cîmpurile de viteze și de temperatură în microstrat și la frontiera bulei.

Rezolvînd ecuațiile de curgere în microstrat s-a calculat grosimea lui:

$$\delta = 0{,}8\sqrt{\nu\, t_g}. \qquad (38)$$

Apoi s-a calculat volumul de vapori produși prin evaporarea lichidului din microstrat, volum care s-a comparat cu valorile măsurate experimental, așa cum se arată în figura 13 [33].

În figura 13a cele două valori sînt apropiate, în timp ce în figura 13b sînt mai depărtate, datorită faptului că temperatura masei de lichid fiind mai mică cu circa 10°C față de temperatura de saturație, s-a produs condensarea vaporilor la partea superioară a bulei. Studierea mecanismului de fierbere prin condensarea „microstratului" este în prezent în atenția multor cercetători și încă nu s-au stabilit formule de calcul care să se poată folosi în proiectare.

Factori care influențează transferul de căldură

a. *Temperatura suprafeței de încălzire.* Influențează prin aceea că o dată cu ridicarea temperaturii devin active centrele de nucleație care au dimensiuni din ce în ce mai mari, iar densitatea fluxului termic este determinată de aceste centre, conform relației stabilite de S t a n i s z e w s k i [36]:

$$\frac{q}{A} \sim n^m \qquad 0{,}5 \leqslant m \leqslant 1. \qquad (39)$$

Din examinarea curbei de fierbere prezentate în figura 1, se vede că în regimul fierberii globulare panta curbei este ~ 3, deși în cazul suprafețelor foarte contaminate, cu multe zgîrieturi, panta ajungea la valoarea unitară, iar pentru suprafețe netede, foarte curate, panta capătă valori pînă la 25. În figura 14 se arată rezultatele lui G r i f f i t h și W a l l i s [9] asupra activării succesive a cavităților de diferite dimensiuni cu creșterea supraîncălzirii.

b. *Presiunea sistemului* are importanță deosebită asupra cantității de căldură transferată în timpul fierberii.

În figurile 15 și 16 sînt prezentate rezultatele lui F a r b e r și S c o r a h [37], C i c h e l l i și B o n i l l a [18] pentru cazul fierberii apei la diferite presiuni, din care rezultă că la o supraîncălzire dată a sistemului, căldura transferată este mai mare la presiuni mai ridicate, ceea ce se explică prin faptul că raza critică a bulei este invers proporțională cu presiunea lichidului, iar cu creșterea presiunii, la aceeași supraîncălzire, se activează un număr mai mare de centri de nucleație.

c. *Starea suprafeței de încălzire* joacă un rol însemnat în declanșarea fierberii, după cum se poate vedea din figura 17, unde sînt reprezentate rezultatele lui B e r e n s o n [38], pentru fierberea apei pe suprafețe avînd o finisare din ce în ce mai avansată.

Se vede că pentru obținerea aceleiași valori a densității fluxului termic este nevoie de o supraîncălzire mai mare pentru suprafețele cu finisare foarte avansată, ceea ce se explică prin faptul că suprafețele mai rugoase au reținut în cavitățile lor cantități mai mari de gaze care favorizează nucleația.

De asemenea, se vede că la limita inferioară a regimului de fierbere peliculară toate curbele se

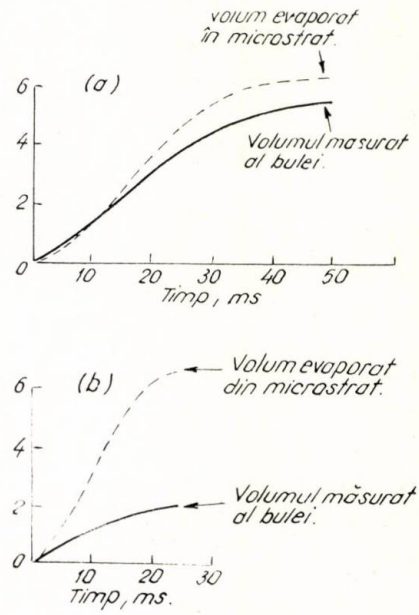


Fig. 13. Comparație între volumul măsurat al bulei și cel calculat prin evaporarea microstratului
a — Det. 1 — toluen pe sticlă. $T_{sat} - T_b = 0$
b — Det. 4 — toluen pe sticlă. $T_{sat} - T_b = 10°C$

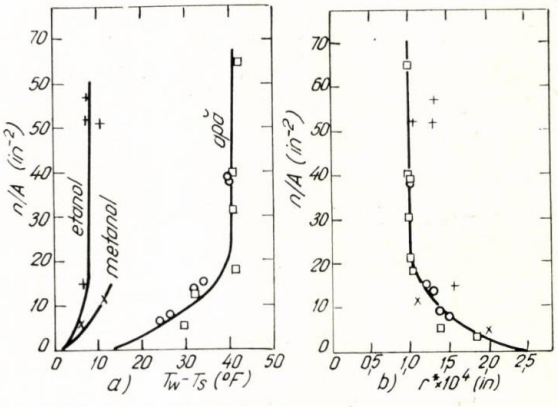


Fig. 14. Numărul centrelor de nucleație.

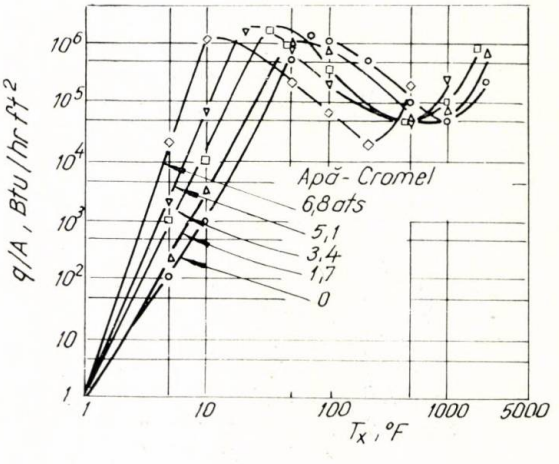


Fig. 15. Efectul presiunii asupra curbei de fierbere a apei.

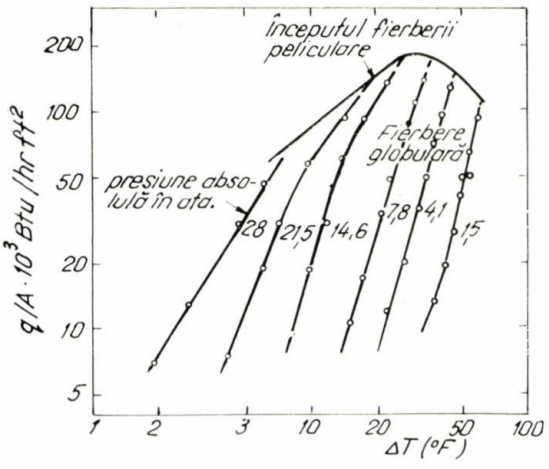


Fig. 16. Efectul presiunii asupra curbei de fierbere în vas

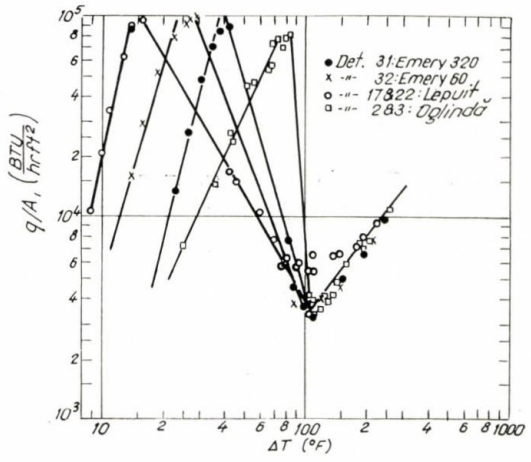


Fig. 17. Efectul rugozității; combinația cupru-pentan

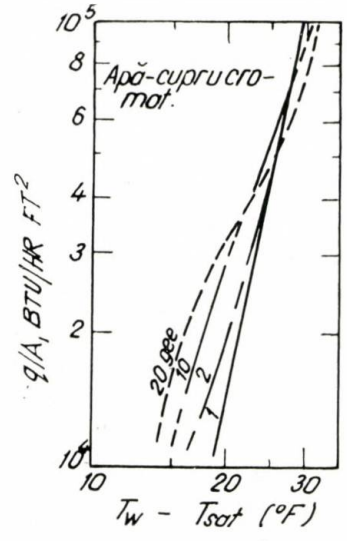


Fig. 18. Efectul cîmpului centrifug asupra fierberii

suprapun, deoarece dispare influența stării suprafeței.

d. *Gazele reținute în sistem*, în cavitățile și asperitățile suprafețelor de încălzire, duc la declanșarea fierberii globulare la valori mai reduse ale supraîncălzirii decît ar fi nevoie pentru sistemul lipsit de gaze. Pe măsură ce fierberea se prelungește, gazele sînt îndepărtate din sistem și supraîncălzirea necesară pentru a transfera aceeași cantitate de căldură crește; în felul acesta se explică și fenomenul de histerezis studiat de C o r t y [39].

e. *Efectul cîmpului gravitațional* a fost studiat în laboratoarele NASA de S i e g e l și U s i s k i n [40], prin fotografierea unui sistem în fierbere, în condiții de cădere liberă ($g = o$), la temperatura corespunzătoare regimului fierberii globulare; bulele cresc pe suprafața de încălzire, dar nu se desprind de pe ea, dovadă că în aceste condiții fierberea globulară este absentă.

Prin frînarea parțială a sistemului (0,09 g) s-a restabilit fierberea globulară. În figura 18 sînt prezentate rezultatele lui M e r t e și C l a r k [41], pentru fierberea în sisteme accelerate într-un cîmp centrifug; efectul este favorabil doar în domeniul fluxurilor termice mici.

f. *Efectul unui cîmp electrostatic sau ultrasonic* a fost studiat de mai mulți cercetători, printre care C h e i [42], I s a k o f f [43], care au ajuns la concluzia că el este identic cu al unui cîmp gravitațional suplimentar, cu toate consecințele arătate mai sus.

Posibilități de intensificare a transferului de căldură

În literatura de specialitate sînt prezentate o serie de cercetări în acest domeniu, direcțiile principale urmate fiind următoarele:

a. *Creșterea presiunii sistemului,* care, după cum se poate urmări în figurile 15 și 16, deplasează curbele de fierbere către ordonată, deci pentru a se transfera un anumit flux termic unitar va fi nevoie de o supraîncălzire mai redusă.

Metoda se aplică în industrie, unde în multe situații se lucrează la presiuni ridicate, pentru a crește randamentul energetic. Prin creșterea presiunii se modifică densitatea vaporilor și punctul de fierbere al lichidului, ceea ce afectează în continuare căldura latentă de vaporizare și tensiunea superficială. S-a stabilit experimental că pentru fiecare lichid există o valoare optimă a presiunii, la care densitatea fluxului termic este maximă; pentru apă [18] această valoare este de 100 atm, la care corespunde o densitate a fluxului termic de $3{,}25.10^6 Kcal/m^3h$

b. *Folosirea aditivilor* duce la creșterea densității fluxurilor termice, așa cum au arătat lucrările lui W e s t w a t e r [44], H u b e r și H o e h n e [45], G a n e t și W i l l i a m s [46]; substanțele cele mai eficace au fost cele cu masa molară de 2—3 ori mai mare decît a lichidului studiat și care au dus la o scădere apreciabilă a tensiunii superficiale.

Astfel, prin adăugare de 1% Hyamină 1622 în apă, densitatea fluxului termic a crescut cu 40%; prin folosirea de Triton W-90, tensiunea superficială a scăzut cu 27%, iar densitatea fluxului termic a crescut cu 20%.

c. *Vibrarea suprafeței de încălzire sau a lichidului.* Cercetările efectuate în această direcție arată o influență favorabilă asupra transferului de căldură; Bergles [47] comunică date care indică o intensificare a transferului de căldură în domeniul fluxurilor termice scăzute și nici un efect în domeniul fluxurilor termice ridicate; Nangia și Chon [48], lucrînd la valori mai mari ale raportului amplitudine-diametru al firului încălzitor, comunică o creștere a fluxului termic unitar pînă la 200% în domeniul supraîncălzirilor mici și o creștere neglijabilă la supraîncălziri ridicate.

Calus și Rice [49] într-o cercetare cuprinzătoare au ajuns la aceleași concluzii, stabilind și o relație de calcul, asemănătoare, ca formă, cu cea dedusă de Rohsenow:

$$\frac{q/A}{\mu_l L_v}\left[\frac{\sigma}{g'(\rho_l-\rho_v)}\right]^{1/2}\left[\frac{g'}{g}+\frac{2af}{\sqrt{gd}}\right]^{1/4}=\left(\frac{1}{C_{sf}}\right)^n\left(\frac{C_l\,\Delta T}{L_v\,Pr_l}\right)^n \qquad (40)$$

unde g' este accelerația vibrației, a-amplitudinea vibrației și f-frecvența vibrației.

Schmidt, Torok și Robinson [50], Kam și Parker [51] folosind surse ultrasonice cu frecvența 20—40 Kcicli au produs un fenomen de cavitație în sistem, care a crescut turbulența și corespunzător a intensificat transferul de căldură.

S-a stabilit că există o valoare critică a intensității cîmpului ultrasonic, deasupra căreia efectul nu mai este favorabil.

d. *Placarea suprafețelor de încălzire* cu un strat foarte subțire de material rău conductor are, în anumite condiții, un efect favorabil asupra transferului de căldură, modificînd alura curbelor de fierbere, deplasînd domeniul de fierbere din zona regimului fierberii peliculare în zona regimului fierberii globulare prin modificarea valorii supraîncălzirii.

Vachon, Nix și Tanger [52] au folosit pentru placare un film subțire din teflon și au obținut o îmbunătățire sensibilă a transferului de căldură.

Kovalev ș.a. [53] au studiat transferul de căldură la fierberea Freonului 113, pe o suprafață metalică, cu conductivitatea de 15W/m °C, placată cu materiale izolante ($\lambda = 0{,}29 \div 2{,}5$ W/m °C) și au obținut densități ale fluxurilor termice de 1—2 ori mai mari, în raport cu suprafețele neplacate; creșterea a fost mai pronunțată în cazul folosirii filmelor mai subțiri.

Chen și Westwater [54] au cercetat efectul placării suprafețelor de cupru cu un strat fin de bismut a cărui conductivitate termică este doar 2% din cea a cuprului și au obținut rezultate favorabile de intensificare a transferului de căldură.

Rubin ș.a. [55] au obținut experimental o intensificare a transferului de căldură de 2—3 ori, folosind un material cu conductivitate termică mică, pentru placarea unei suprafețe încălzitoare sub formă de aripioară.

Yagov și Labunțov [56] au studiat efectul de intensificare al transferului de căldură la fierbere, prin acoperirea suprafeței încălzitoare cu o rețea de rășină polifluoretilenică hidrofobă, cu ajutorul căreia s-au modificat caracteristicile de nucleație ale suprafeței și unghiul de contact; în aceste condiții au obținut o intensificare deosebită a transferului de căldură.

În momentul de față, această problemă îi preocupă pe mulți cercetători datorită posibilităților de utilizare în diferite domenii ale industriei.

NOTAȚII

A — arie;

Ar — număr Arhimede $\left(=\frac{g}{\nu^2}\left[\frac{\sigma}{g(\rho_l-\rho_v)}\right]^{3/2}\cdot\frac{\rho_l-\rho_v}{\rho_l}\right)$;

c — căldură specifică;

f — frecvența undelor;

h — coeficient parțial de transfer de căldură;

Ja — numărul lui Jakeb $\left(=\frac{\rho_l c_l \Delta T}{\rho_v L_v}\right)$;

K — constanta gazelor;

K_p, K_t — grupuri adimensionale în [26];

L_v — căldură latentă de vaporizare;

Nu — număr Nusselt $\left(\frac{hD}{\lambda}\right)$;

n — numărul centrilor de nucleație;

p — presiune;

Pe — număr Peclet $\left(=\frac{q/A}{\alpha_l \rho_v L_r}\right)$;

Pr — număr Prandtl $\left(=\frac{c_p \mu}{\lambda}\right)$;

q — flux termic;

R — raza bulei;

Re — număr Reynolds $\left(=\frac{\rho u D}{\mu}\right)$;

T — temperatura;

T_w — temperatura suprafeței;

t — timp;

t_w — perioada de așteptare;

α — difuzitivitate termică;

β — unghiul de contact lichid-solid;

δ — grosimea stratului limită;

η — distanță adimensională $\left(=\frac{x}{\delta}\right)$;

θ — diferența de temperatură $[= T(x, t] - T_0]$;

λ — conductivitatea termică;

μ — viscozitatea dinamică;

ξ — temperatura adimensională $\left(=\frac{\theta_b}{\theta_s}\right)$;

ρ — densitate;

σ — tensiunea superficială;

τ — timp adimensional $\left(=\frac{\alpha t}{\delta^2}\right)$;

Bibliografie

1. Kreith, F. Transmision de la chaleur et thermodynamique. Masson et Co Editeurs, Paris, 1967.
2. Volmer, M. Kinetik der Phasenbildung, Steinkopf, Leipzig, 1939.
3. Bernath, L. Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 1 310.
4. Reiss, H. Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 1 284.
5. Norman, A. și Spiegler, P. Nucl. Sci. Eng., **16**, 1963 p. 213.
6. Ellion, M. J.P.L. Memo 20—88, Pasadena, Calif., 1954.
7. Bankoff, S. G. A. J. Ch. E. Jl., **4**, 1958, p. 24.
8. Clark, H. B., Strenge, P. S. și Westwater, J. W. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **55**, 1959, p. 103.
9. Griffith, P. și Wallis, J. D. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., **56**, 1960, p. 49.
10. Hsu, Y. Y. și Graham, R. W. NASA-TND 594, May, 1961.
11. Han, G. Y. Sc. D. Thesis, Mach. Eng. Dept. M.I.T., 1962.
12. Scriven, L. E. Chem. Eng. Sci., **10**, 1959, p. 1.
13. Birkhoff, G., Margulies, R. S. și Horning, W. A. Phys. Fluids, **1**, 1958, p. 201.
14. Plesset, M. S. și Zwick, S. A. J. Appl. Phys., **25**, 1954, p. 474.
15. Ferster, H. K. și Greif, R. J. Heat Transfer, **81**, 1959, p. 43.
16. Rallis, C. J. și Jawurek, H. H. Proc. 3-nd United Nations Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1964.
17. Forster, H. K. și Zuber, N. A. I. Ch. E. J., **1**, 1955, p. 531.
18. Cichelli, M. T. și Bonilla, C. F. Trans. A. I. Ch. E., **41**, 1945.
19. Kazakova, E. A. Izv. Acad. Nauk SSSR, **9**, 1950.
20. Rohsenow, W. M. Trans. ASME, Ser. C, **74**, 1952.
21. Fritz, W. Phyz. Z., **36**, 1935.

22. Gilmour, G. H. Chem. Eng. Progr. **54**, 1958, p. 10.
23. Levy, S. Trans. ASME, Ser. C, **81**, 1959.
24. Tien, C. L. Int. J. Heat Mass Transfer, **5**, 1962.
25. Kurihara, H. M. şi Myers, J. E. A. I. Ch. E. J., **6**, 1960.
26. Kutateladze, S. S. Fundamentals of Heath Transfer, Acad. Press, 1963.
27. Hsu, S. T. şi Schmidt, F. W. J. Heat Transfer, **83**, 1961.
28. Moore, F. D. şi Mesler, R. B. A. I. Ch. E. J., **7**, 1961.
29. Rogers, T. F. şi Mesler, R. B. Trans. A. I. Ch. E., **10**, 1964.
30. Hendricks, R. C. şi Sharp, R. R. NASA T.N-D2290, 1964.
31. Katto, Y. şi Yokeya, S. 3rd Int. Heat Transfer Conf., paper **103**, Chicago, 1966.
32. Bonnet, C., Macke, E. şi Morin, R. EUR, 1022 f, 1964.
33. Cooper, M. G. şi Lloyd, A. J. P., Int. J. Heat Mass Transfer, **12**, 1969, p. 895.
34. Katto, Y. şi Shoji, M. Int. J. Heat Mass Transfer, **13**, 1970, p. 1 299.
35. Kotake, S. Int. J. Heat. Mass Transfer, **13**, 1970, p. 1 595.
36. Staniszewski, B. E. Tech. Rept. nr. 16, Heat Transfer Lab, MIT., 1959.
37. Farber, E. A. şi Scorah, R. L. J. Heat Transfer, **70**, 1949.
38. Berenson, P. Sc. D. Thesis, Mech. Eng. Dept. M.I.T., 1960.
39. Corty, C. Ph. D. Thesis. Chem. Eng. Dept. Univ. Mich. Ann Arber, 1951.
40. Siegel, R. şi Usiskin, C. J. Heat Transfer, **81**, 1959.
41. Merte, J. Jr., şi Clark, J. A. Univ. Mich. Rept. No. 2646-21-T, 1959.
42. Choi, H. Y. Ph. D. Thesis, Mech. Eng. Dept. M.I.T., 1962.
43. Isakoff, S. E. Proc. Heat Transfer Fluid Mech. Eng. Dept. M.I.T., Inst. Stanford, Calif, 1956.
44. Westwater, J. W. Am. Scientist, **47**, 1959.
45. Huber, D. A. şi Hoehne, J. C. J. Heat Transfer, **85**, 1963, p. 215.
46. Gannet, H. J. şi Williams, M. C. Inst. J. Heat Mass Transfer, **14**, 1971, p. 1 001.
47. Bergles, A. E. J. Heat Transfer, **91**, 1962, p. 152.
48. Nangia, K. K. şi Chon, W. Y. A. I. Ch. E. J., **13**, 1967, p. 872.
49. Calus, W. F. şi Rice, P. Preprints 4th Int. Heat Transfer Conf. **5**, Paris, 1970.
50. Schmidt, W. F., Torok, D. F. şi Robinson, G. ASME Paper, no 67-HT-11, 1967.
51. Kam, W. L. şi Parker, J. D. Preprints 4th Int Heat Transfer Conf. **5**, Paris, 1970.
52. Vachon, R. L., Nix, G. H., Tanger, G. E. şi Cobb, R. D. J. Heat Transfer, **91**, 1969, p. 364.
53. Kovalev, S. A. Jukov, V. M., Kazakov, G. M. şi Kuzma Kichta, J. A. Preprints 4th Int. Heat Transfer Conf., **5**, Paris, 1970.
54. Chien-Cheng-Shih şi Westwater, J. W. Int. J. Heat Mass Transfer, **15**, 1972, p. 1 965.
55. Rubin, G. R., Roizen, L. I. şi Dulkin, I. N. Inj. Fiz. J. XX, **1**, 1971, p. 26.
56. Yagov, V. V. şi Labunţov, D. A. Inj. Fiz. J. XX, **6**, 1971, p. 973.

▲▲▲▲

CRONICĂ

Dezbaterea tehnică cu privire la situaţia îngrăşămintelor cu fosfor concentrate şi catalizatorul de vanadiu folosit la fabricarea acidului sulfuric.

Între 18 şi 19 decembrie 1973, a avut loc la Constanţa o dezbatere tehnică, ce a avut ca teme principale „Îngrăşăminte compuse pe bază de superfosfat concentrat" şi „Fabricarea şi comportarea catalizatorului de vanadiu utilizat la fabricarea acidului sulfuric".

Această dezbatere tehnică a fost organizată de C.N.I.T. Bucureşti şi M. I. Ch., în colaborare cu C.J.I.T.-Constanţa şi C.I.T.-C.I.Ch. Năvodari.

Au participat specialişti din institute de cercetări (ICECHIM) şi proiectări (IPROCHIM), reprezentanţi ai Ministerului Industriei Chimice, specialişti ai unităţilor de producţie de îngrăşăminte chimice (C.I.Ch. Năvodari, C.I.Ch. Craiova şi C.I.C.V. Călugărească), specialişti ai unităţilor din agricultură (I.C.C.P.T.-Fundulea şi Staţia Experimentală Valul lui Traian), precum şi cadre didactice din învăţământul superior.

Deschiderea lucrărilor a fost făcută de inginerul Sorin Teodor, care a arătat importanţa şi rolul acestor acţiuni menite să ducă la un schimb de păreri între cadrele de specialitate.

Informările prezentate au abordat probleme privind perfecţionarea procedeelor cunoscute de obţinere a îngrăşămintelor cu fosfor concentrate şi introducerea unor procedee noi, probleme de coroziune, de protecţie catodică, de eficienţă economică, precum şi probleme în legătură cu perfecţionarea fabricării şi utilizării catalizatorului pe bază de vanadiu la noi în ţară.

În prima zi, au fost susţinute următoarele referate importante: „Cercetări în legătură cu fabricarea acidului fosforic pentru prepararea superfosfatului", prezentat de ing. Man Marinela de la ICECHIM, „Unele aspecte privind determinarea P_2O_5 asimilabil în superfosfatul concentrat" şi „Fabricarea industrială a superfosfatului concentrat la C.I.Ch. Năvodari", susţinute de ing. Clement Nicoleta şi ing. Clement R. de la C.I.Ch. Năvodari, precum şi „Probleme actuale în fabricarea superfosfatului triplu", susţinut de ing. Bunghez.

Pe marginea referatelor s-au purtat discuţii interesante.

A doua zi, lucrările au continuat cu informări şi discuţii referitoare la fabricarea şi comportarea catalizatorului de vanadiu în industria acidului sulfuric. Referatele susţinute au fost următoarele: „Fabricarea în R.S.R. şi controlul de calitate al catalizatorului pentru oxidarea bioxidului de sulf", prezentat de ing. Miu Ion de la C.I.Ch.-Craiova; „Natura cercetărilor necesare pentru aprecierea catalizatorului din punct de vedere al ingineriei chimice", prezentat de ing. Balasanian Ion, şef de lucrări la Institutul Politehnic-Iaşi şi „Catalizatorul pe bază de pentaoxid de vanadiu folosit la fabricarea acidului sulfuric", prezentat de prof. Iancu Vasile de la Universitatea Babeş Bolyai — Cluj. Discuţiile au fost fructuoase şi s-au propus perfecţionări în vederea fabricării şi utilizării catalizatorilor la noi în ţară.

LUCIA POLIHRONACHIS

●●●●

22. Gilmour, G. H. Chem. Eng. Progr. **54**, 1958, p. 10.
23. Levy, S. Trans. ASME, Ser. C, **81**, 1959.
24. Tien, C. L. Int. J. Heat Mass Transfer, **5**, 1962.
25. Kurihara, H. M. şi Myers, J. E. A. I. Ch. E. J., **6**, 1960.
26. Kutateladze, S. S. Fundamentals of Heath Transfer, Acad. Press, 1963.
27. Hsu, S. T. şi Schmidt, F. W. J. Heat Transfer, **83**, 1961.
28. Moore, F. D. şi Mesler, R. B. A. I. Ch. E. J., **7**, 1961.
29. Rogers, T. F. şi Mesler, R. B. Trans. A. I. Ch. E., **10**, 1964.
30. Hendricks, R. C. şi Sharp, R. R. NASA T.N-D2290, 1964.
31. Katto, Y. şi Yokeya, S. 3rd Int. Heat Transfer Conf., paper **103**, Chicago, 1966.
32. Bonnet, C., Macke, E. şi Morin, R. EUR, 1022 f, 1964.
33. Cooper, M. G. şi Lloyd, A. J. P., Int. J. Heat Mass Transfer, **12**, 1969, p. 895.
34. Katto, Y. şi Shoji, M. Int. J. Heat Mass Transfer, **13**, 1970, p. 1 299.
35. Kotake, S. Int. J. Heat. Mass Transfer, **13**, 1970, p. 1 595.
36. Staniszewski, B. E. Tech. Rept. nr. 16, Heat Transfer Lab, MIT., 1959.
37. Farber, E. A. şi Scorah, R. L. J. Heat Transfer, **70**, 1949.
38. Berenson, P. Sc. D. Thesis, Mech. Eng. Dept. M.I.T., 1960.
39. Corty, C. Ph. D. Thesis. Chem. Eng. Dept. Univ. Mich. Ann Arber, 1951.
40. Siegel, R. şi Usiskin, C. J. Heat Transfer, **81**, 1959.
41. Merte, J. Jr., şi Clark, J. A. Univ. Mich. Rept. No. 2646-21-T, 1959.
42. Choi, H. Y. Ph. D. Thesis, Mech. Eng. Dept. M.I.T., 1962.
43. Isakoff, S. E. Proc. Heat Transfer Fluid Mech. Eng. Dept. M.I.T., Inst. Stanford, Calif, 1956.
44. Westwater, J. W. Am. Scientist, **47**, 1959.
45. Huber, D. A. şi Hoehne, J. C. J. Heat Transfer, **85**, 1963, p. 215.
46. Gannet, H. J. şi Williams, M. C. Inst. J. Heat Mass Transfer, **14**, 1971, p. 1 001.
47. Bergles, A. E. J. Heat Transfer, **91**, 1962, p. 152.
48. Nangia, K. K. şi Chon, W. Y. A. I. Ch. E. J., **13**, 1967, p. 872.
49. Calus, W. F. şi Rice, P. Preprints 4th Int. Heat Transfer Conf. **5**, Paris, 1970.
50. Schmidt, W. F., Torok, D. F. şi Robinson, G. ASME Paper, no 67-HT-11, 1967.
51. Kam, W. L. şi Parker, J. D. Preprints 4th Int Heat Transfer Conf. **5**, Paris, 1970.
52. Vachon, R. L., Nix, G. H., Tanger, G. E. şi Cobb, R. D. J. Heat Transfer, **91**, 1969, p. 364.
53. Kovalev, S. A. Jukov, V. M., Kazakov, G. M. şi Kuzma Kichta, J. A. Preprints 4th Int. Heat Transfer Conf., **5**, Paris, 1970.
54. Chien-Cheng-Shih şi Westwater, J. W. Int. J. Heat Mass Transfer, **15**, 1972, p. 1 965.
55. Rubin, G. R., Roizen, L. I. şi Dulkin, I. N. Inj. Fiz. J. XX, **1**, 1971, p. 26.
56. Yagov, V. V. şi Labunţov, D. A. Inj. Fiz. J. XX, **6**, 1971, p. 973.

▲▲▲▲

CRONICĂ

Dezbaterea tehnică cu privire la situaţia îngrăşămintelor cu fosfor concentrate şi catalizatorul de vanadiu folosit la fabricarea acidului sulfuric.

Între 18 şi 19 decembrie 1973, a avut loc la Constanţa o dezbatere tehnică, ce a avut ca teme principale „Îngrăşăminte compuse pe bază de superfosfat concentrat" şi „Fabricarea şi comportarea catalizatorului de vanadiu utilizat la fabricarea acidului sulfuric".

Această dezbatere tehnică a fost organizată de C.N.I.T. Bucureşti şi M. I. Ch., în colaborare cu C.J.I.T.-Constanţa şi C.I.T.-C.I.Ch. Năvodari.

Au participat specialişti din institute de cercetări (ICECHIM) şi proiectări (IPROCHIM), reprezentanţi ai Ministerului Industriei Chimice, specialişti ai unităţilor de producţie de îngrăşăminte chimice (C.I.Ch. Năvodari, C.I.Ch. Craiova şi C.I.C.V. Călugărească), specialişti ai unităţilor din agricultură (I.C.C.P.T.-Fundulea şi Staţia Experimentală Valul lui Traian), precum şi cadre didactice din învăţământul superior.

Deschiderea lucrărilor a fost făcută de inginerul Sorin Teodor, care a arătat importanţa şi rolul acestor acţiuni menite să ducă la un schimb de păreri între cadrele de specialitate.

Informările prezentate au abordat probleme privind perfecţionarea procedeelor cunoscute de obţinere a îngrăşămintelor cu fosfor concentrate şi introducerea unor procedee noi, probleme de coroziune, de protecţie catodică, de eficienţă economică, precum şi probleme în legătură cu perfecţionarea fabricării şi utilizării catalizatorului pe bază de vanadiu la noi în ţară.

În prima zi, au fost susţinute următoarele referate importante: „Cercetări în legătură cu fabricarea acidului fosforic pentru prepararea superfosfatului", prezentat de ing. Man Marinela de la ICECHIM, „Unele aspecte privind determinarea P_2O_5 asimilabil în superfosfatul concentrat" şi „Fabricarea industrială a superfosfatului concentrat la C.I.Ch. Năvodari", susţinute de ing. Clement Nicoleta şi ing. Clement R. de la C.I.Ch. Năvodari, precum şi „Probleme actuale în fabricarea superfosfatului triplu", susţinut de ing. Bunghez.

Pe marginea referatelor s-au purtat discuţii interesante.

A doua zi, lucrările au continuat cu informări şi discuţii referitoare la fabricarea şi comportarea catalizatorului de vanadiu în industria acidului sulfuric. Referatele susţinute au fost următoarele: „Fabricarea în R.S.R. şi controlul de calitate al catalizatorului pentru oxidarea bioxidului de sulf", prezentat de ing. Miu Ion de la C.I.Ch.-Craiova; „Natura cercetărilor necesare pentru aprecierea catalizatorului din punct de vedere al ingineriei chimice", prezentat de ing. Balasanian Ion, şef de lucrări la Institutul Politehnic-Iaşi şi „Catalizatorul pe bază de pentaoxid de vanadiu folosit la fabricarea acidului sulfuric", prezentat de prof. Iancu Vasile de la Universitatea Babeş Bolyai — Cluj. Discuţiile au fost fructuoase şi s-au propus perfecţionări în vederea fabricării şi utilizării catalizatorilor la noi în ţară.

LUCIA POLIHRONACHIS

●●●●

Rodica Vîlcu şi B. Coman

TERMOREGULATOR CU TRADUCTOR TERMOREZISTIV

Întrucît capacitatea calorică a lichidelor nepolare în fază de vapori a fost calculată prin ecuaţia:

$$C_p = Q\ RT/P.V.(\Delta T) - K \qquad (1)$$

în care $C_p = f(T)$, este necesar ca T şi ΔT din relaţia (1) să fie măsurate şi menţinute constant, cu o precizie foarte mare, eliminîndu-se în acest fel o serie de erori.

Avîndu-se în vedere că termoregulatoarele care folosesc termometre cu contact nu au o sensibilitate şi precizie satisfăcătoare la variaţiile de temperatură, în cazul temperaturilor de peste 100°C, specialiştii au recurs la realizarea unor aparate folosite în măsurarea şi reglarea automată a temperaturii [1—7].

Cu toate acestea, parametrii aparatelor realizate nu întrunesc întotdeauna cerinţele cercetătorului, iar în cazul în care se încearcă construcţia unui astfel de aparat, constructorul întîmpină greutăţi din punct de vedere al procurării materialelor, cît şi al execuţiei.

Pentru a înlesni construcţia unui astfel de aparat, în prezenta lucrare se descrie schema unui termoregulator [8] de precizie, echipat în întregime cu piese de fabricaţie indigenă.

Cu ajutorul acestui aparat se poate realiza controlul şi reglajul temperaturilor diferitelor medii de lucru, care se bazează pe posibilitatea de a dirija, gradul de încălzire al sistemelor considerate prin intermediul unor agenţi sensibili la variaţiile de temperatură.

Varietatea diferitelor termoregulatoare este determinată de natura elementului sensibil la variaţiile de temperatură utilizate şi de tipul de releu aplicat pentru conectarea curentului de încălzire al sistemului.

În termoregulatorul descris, detectorul de temperatură este reprezentat de un traductor termorezistiv, confecţionat din sîrmă de cupru sau de platină, iar releul este de tip electromagnetic, cu un curent de acţionare pînă la 60 mA şi la o tensiune de cel mult 6 V.

Descrierea montajului

Termoregulatorul [8] se compune dintr-o punte Wheatstone *A*, avînd conectat în braţul punţii o termorezistenţă T_{R_s} şi potenţiometrul P_1 de tip linear prevăzut cu demultiplicator, folosit la echilibrarea punţii.

A doua parte o constituie amplificatorul de curent continuu *B*, care este dispus în diagonala punţii, şi releul electromagnetic de tipul PCM-3, conectat în circuitul colectorului tranzistorului din etajul final.

Releul asigură conectarea servomecanismului sistemului de reglare, precum şi a circuitelor de

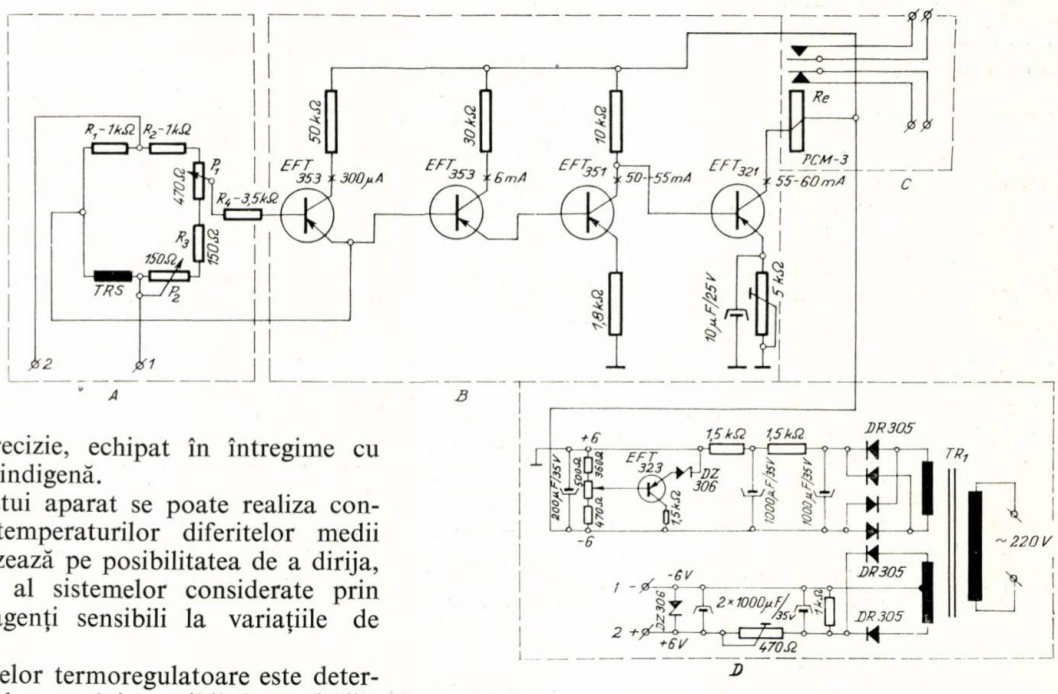


Fig. 1. Schema de principiu a termoregulatorului.

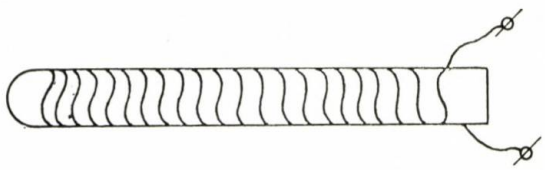


Fig. 2. Elementul sensibil de Cu pe suport de sticlă.

semnalizare. Pot fi folosite şi alte tipuri de relee, avînd curentul de acţionare pînă la 60 mA.

Amplificatorul este echipat cu patru tranzistori de tipul E.F.T. Întregul montaj se alimentează de de la un redresor stabilizat D, echipat cu diode semiconductoare.

Schema de principiu a aparatului este reprezentată în figura 1.

Termorezistenţa T_{R_S} poate fi confecţionată din sîrmă de cupru, care, la temperatură de 0°C, să aibă valoarea de 53 Ω, sau sîrmă de platină cu o rezistenţă electrică de peste 100 Ω la 0°.

Bobinajul termorezistenţei trebuie executat antiinducativ, pe un suport de mică sau de sticlă (fig. 2).

Diametrul conductorului folosit în acest scop este de 0,005—0,1 mm.

Principiul de funcţionare

Potenţiometrul P_1 este prevăzut cu o scală gradată pe un interval de temperatură cuprins între —20° la 0° şi 0° la 200°C.

Etalonarea se face cu ajutorul unui termostat de precizie.

Valorile $R_1R_2R_3$ şi P_2 sînt alese astfel, încît puntea să poată fi echilibrată, atunci cînd temperatura mediului este egală cu temperatura indicată de poziţia cursorului potenţiometrului P_1.

Dacă temperatura mediului scade sub temperatura fixată pe scala potenţiometrului P_1, în diagonala punţii apare o tensiune ce dezechilibrează puntea.

Prin dezechilibrarea punţii, pe baza tranzistorului T_1 din etajul preamplificator, apare o tensiune pozitivă care, amplificată, obligă releul să cupleze grupul de încălzire.

Cînd temperatura creşte peste valoarea stabilită, în diagonala punţii apare o tensiune negativă sau nulă, iar releul va conecta grupul suplimentar de răcire, permiţînd răcirea mediului termostatat pînă la o temperatură egală cu cea indicată de scala potenţiometrului P_1.

Pentru ca temperatura mediului să nu influenţeze funcţionarea tranzistorilor, amplificatorul, releul şi potenţiometrul P_1 se vor monta într-o cutie izolată termic (sistem vas Dewar).

Întregul dispozitiv se alimentează de la reţeaua de 110 sau 220 V, prin intermediul unui redresor stabilizat (fig. 1).

Variaţiile tensiunii de reţea de $\pm$ 5% nu influenţează precizia de funcţionare a termoregulatorului.

Aparatul din punct de vedere constructiv este simplu, comod în exploatare şi economic.

Sensibilitatea de acţionare pe intervalul de măsură de la 0—100°C este de 0,01°C.

Între 100 şi 200°C sensibilitatea de acţionare scade la 0,03°C.

Reglarea şi etalonarea aparatului se efectuează separat, pentru punte, şi separat, pentru amplificator.

Amplificatorul fără semnal de intrare trebuie să prezinte curenţi de colector, conform valorilor din schemă.

În cazul în care la un tranzistor curentul depăşeşte valoarea indicată pe schemă, tranzistorul respectiv va trebui înlocuit.

După verificare, se aplică între emitor şi baza tranzistorului T_1, prin intermediul unei rezistenţe de 100 K Ω, o tensiune continuă de 1,5 V, de la un element galvanic, avînd grijă ca plusul să fie legat la emitor. Prin circuit va curge un curent de 15 μA care va fi injectat la intrarea amplificatorului, provocînd declanşarea releului.

În sarcină, curentul de colector al tranzistorilor trebuie să crească astfel:

$$T_1 = 300\ \mu A,\ T_2 = 6\ mA,\ T_3 = 50—55\ mA,$$
$$T_4 = 55—60\ mA$$

Pentru reglarea punţii, se introduce termorezistenţa într-un vas Dewar cu ghiaţă, după care se deplasează cursorul potenţiometrului spre partea inferioară, pînă cînd releul acţionează; în caz că apare într-o poziţie nefavorabilă, se va acţiona şi asupra potenţiometrului P_2, în caz contrar se va schimba valoarea rezistenţei R_2.

Concluzii

Dispozitivul, din punct de vedere constructiv, este relativ simplu, uşor de manipulat, putîndu-se controla şi regla temperatura cu o precizie de 0,01 — 0,03°C, pe intervalul de la 0—200°C cu o eroare de $\pm$ 0,05%.

Gradul de precizie al dispozitivului depinde de sensibilitatea detectorului, precum şi de precizia etalonării, putîndu-se atinge valori de ordinul 0,001°C.

La aceste caracteristici ale dispozitivului se adaugă posibilitatea unor măsurători exacte ale vaporilor ce trec prin celula calorimetrică.

Elementul detector are o inerţie destul de mare, datorită rezistenţei firului care are o capacitate calorică mare.

Bibliografie

1. Maher, J. E. J. Sci. Instr. **44**, 1967, p. 531.
2. Abbrent, A., Sojka, B., Pekarek, V., P. Vales and V. Vesely Chem. listy., **63**, 1969, p. 1 042.
3. Grebe, J. J. Ind. Eng. Chem., **29**, 1937, p. 1 225.
4. Wennerberg, A. L. Rev. Sci. Instr., **35**, 1964, p. 1 191.
5. Anderson, C. J. Electronic Radio Eng., 1958, p. 80.
6. Melville, W. A. J. Sci. Instr., 179, 1958.
7. Cook, C. J., Rev. Sci. Instr., **34**, 496, 1963.
8. Vilcu, R., Coman, B. şi Ciochină, A., lucrare comunicată la a II-a Conferinţă republicană de chimie-fizică generală şi aplicată. Buc., 4—7 sept. 1970.

L. Stoian

Unele teorii privind coroziunea sub sarcină a oţelurilor inoxidabile

În exploatare, deseori, asupra oţelurilor inoxidabile acţionează simultan tensiunile şi mediul corosiv.

Datorită acestui efect simultan, unele oţeluri austenitice pot suferi o fisurare rapidă (de ordinul minutelor), în timp ce un proces de coroziune electrochimică pură ar avansa foarte încet şi ar deveni evidentă numai în cîţiva ani de funcţionare [1].

Fenomenele privind mecanismele şi natura coroziunii datorită acţiunii simultane a tensiunilor şi mediului corosiv (fisurarea corosivă) în pofida multor cercetări, nu sînt suficient de binecunoscute [2].

Teoriile existente privind fisurarea corosivă nu explică fenomenele observate sau rezultatele experimentale obţinute în laborator asupra mecanismului şi naturii tensiunilor care provoacă coroziunea [3].

1. Teoria electrochimică

Unii autori explică cauza coroziunii însoţită de solicitare ca fiind de natură electrochimică; coroziunea apare la marginea granulelor, ca urmare a defecţiunilor din această zonă, datorită cărora apar diferenţe de potenţial între granulă şi marginea sa.

În unele studii [4, 5], cercetîndu-se rolul pe care îl au factorii electrochimici în procesul de fisurare corosivă a oţelului 1Cr18Ni9Ti, se arată că aceştia pot să joace un rol foarte important în producerea şi dezvoltarea fisurării corosive.

Astfel, G r a f e n [6] arată că procesul de coroziune care se află la baza fisurării prin coroziune datorită tensiunilor este de natură electrochimică. Teoria electrochimică a coroziunii datorită tensiunilor nu poate explica însă multe aspecte ale mecanismului fisurării corosive [7].

2. Teoria peliculei protectoare

Această teorie [8] presupune că, sub acţiunea efortului, la baza fisurii se concentrează tensiunile, care creează deformaţii plastice ce provoacă ruperea peliculei, şi, deci, coroziunea. Rezultă, deci, că după aceşti autori, mecanismul fisurării prin coroziune datorită tensiunilor este probabil strîns legat de formarea straturilor protectoare.

G r a f e n [6] arată că formarea unei micropile (două cristale anizotrope şi marginea granulelor) nu duce la fisurarea prin coroziune datorită tensiunilor, ci în micropila formată între marginea granulelor şi suprafaţa acestora catodul nu este reprezentat de oţelul în sine, ci de suprafaţa sa acoperită cu un strat protector invizibil şi subţire de oxizi, datorită căruia diferenţa de potenţial eficace din punct de vedere electrochimic se măreşte mult. Condiţia esenţială este ca această peliculă protectoare să nu acopere marginea granulelor. De aici, autorul conchide că straturile de acoperire oxidice cu efect pasivant participă într-o măsură determinantă la desfăşurarea fisurării prin coroziune intercristalină datorită tensiunilor. În concordanţă cu cercetările efectuate asupra fierului pasivat, se admite că stratul pasiv constă din oxid feric. Această teorie nu poate explica, însă, fisurarea transcristalină şi schimbarea formei fisurilor sub efectul tensiunilor.

Ipoteza larg răspîndită a „ruperii peliculei protectoare", care duce la deplasarea potenţialului spre valori negative, este contrazisă de rezultatele altor experienţe [4]. După L e v i n [4], fisurarea corosivă depinde de fenomenul de adsorbţie (efect al cationilor şi anionilor) şi de deformaţiile mecanice (alungire). S-a demonstrat că, la suprafaţa solidului, electronii sînt într-o stare deosebită: ei sînt caracterizaţi prin unde funcţionale, care sînt diminuate cu creşterea distanţei de la suprafaţă în adîncimea cristalului, sau în afara suprafeţei.

La suprafaţa oţelului electronii pot fi adsorbiţi sau pierduţi. Unii cercetători au indicat existenţa unei căderi de potenţial în stratul superficial al oţelului; aceasta variază sub efectul deformaţiei mecanice a electrodului. În timpul deformaţiilor, forţa de atracţie ce acţionează asupra ionilor în reţeaua cristalină variază astfel încît electronii sînt parţial extraşi din stratul superficial în adîncimea oţelului: ca rezultat, potenţialul devine mai electronegativ.

3. Teoria mecanică

Teoria mecanică consideră că micile fisuri (produse de coroziunea locală) în zonele de concentraţie tensională de dimensiuni critice, se transformă în crăpături mari.

După unii autori [9,10], mecanismul fisurării corosive are trei stadii: o perioadă de inducţie, iniţierea fisurilor, începînd de la avaria provocată de coroziune în timpul perioadei de inducţie şi propagarea acestor fisuri pînă ce apare avaria completă.

4. Teoria dislocațiilor

Din literatura de specialitate [2] se desprinde faptul că fisurile pot fi transcristaline (de obicei) sau intercristaline (mai frecvent [2]). În acest studiu se explică cauza coroziunii însoțită de solicitare în felul următor: dislocațiile din cristale se concentrează la periferia lor, formîndu-se un material spongios, dezordonat și, în același timp, o barieră a dislocațiilor. Numai concentrarea dislocațiilor nu ar putea produce fisurarea; dacă pe lîngă ele se concentrează însă porii produși de coroziune, poate avea loc dezvoltarea porului într-o fisură. Atacul corosiv are cea mai mare intensitate în vîrful fisurii, unde concentrația efortului este maximă. Atacul preferențial se produce pe planurile de alunecare, mecanismul depinzînd și de dimensiunea cristalului. Se arată că mecanismele de dislocație nu pot fi universal aplicate.

L o u t h a n [11] arată că etapele inițiale ale fisurării dintre cristalele de austenită au loc de preferință pe planele (111) așa cum rezultă din figura 1.

Dezvoltarea fisurilor intercristaline prin procesul propus de R o b e r t s o n și T e l e m a n este arătată în figura 2.

În figura 3 este arătată înaintarea dislocațiilor la un vîrf de fisură.

M e n c a r e l l i [12], studiind cu ajutorul microscopului electronic spărturile epruvetelor inoxidabile, austentice, provocate de coroziunea sub tensiune, s-a constatat că ele sînt transcristaline și că fisurile datorate coroziunii sînt de cele mai mult ori pe planurile 111, ruptura, propagîndu-se pe o familie de planuri cristaline (care pare a fi familia de planuri /111/). Pe aceste regiuni se observă mereu linii aproape paralele, cu distanța între ele aproape egală pentru o granulă, dar variind de la o granulă la alta.

În unele locuri, două rețele de linii paralele pot să se racordeze.

De fapt, liniile marchează racordarea celor două planuri paralele, decalate unul în raport cu celălalt, delimitînd astfel pe o singură regiune trepte mici paralele și etajate. Deci, dungile care ornează suprafața de ruptură corespund la îngrămădirea planurilor cristalografice (111) pe aceste suprafețe, îngrămădire făcută vizibilă prin formarea unei trepte. Aceste dungi subliniază drumul întrerupt al fisurii datorită coroziunii sub tensiune, căreia îi marchează etapele.

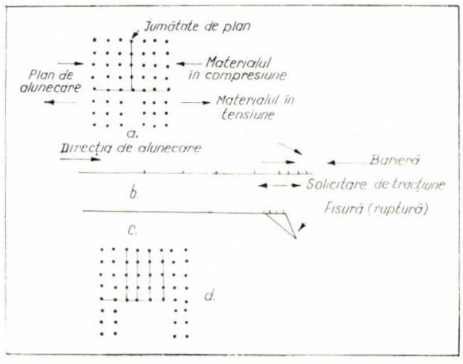


Fig. 1.

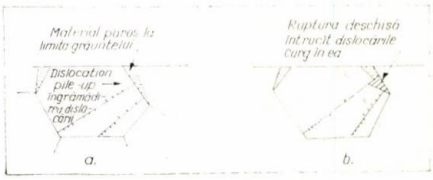


Fig. 2.

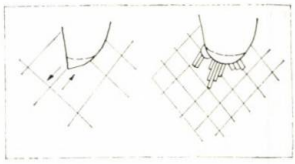


Fig. 3.

Ruptura în fiecare treaptă se produce rapid pînă la întîlnirea cu una dintre aceste suprafețe de alunecare, ce aparțin celorlalte trei familii ale planurilor (111) (ceea ce este același lucru cu o localizare a dislocațiilor pe suprafața de alunecare). Aici este oprită și este deviată pe aceste planuri de alunecare, și apoi se desfășoară repede pe noua direcție, pînă la următorul plan de alunecare.

După acest autor, această tendință a rupturii în lungul planurilor (111) nu ar avea loc, dacă ar exista un atac deosebit la marginile defectelor de îngrămădire ce s-ar afla chiar pe planurile (111), în cristalele cubice cu fețele centrate. În timpul propagării lente, acest atac ar provoca formarea micilor fisuri de coroziune, paralele treptelor, ce ar atrage ruptura rapidă.

Concluzia la care ajunge autorul este aceea că suprafețele rupte datorită coroziunii prin fisurare au pe ele una sau două rețele de linii sau de limite de trepte, acestea constituind un criteriu semnificativ al procesului de coroziune sub tensiune.

Totuși, teoriile elaborate pînă în prezent nu explică suficient de clar natura locurilor de apariție a coroziunii sub tensiune [13].

Din cercetările efectuate s-a constatat că oțelurile care au între diferite microarii o diferență stabilă de potențial sînt susceptibile la coroziune sub tensiune [4].

Factorii care schimbă potențialul în direcția anodică se consideră a fi:

— creșterea energiei interne (care corespunde cu energia de deformație), așa cum se arată în lucrările [5, 14], nu poate provoca o schimbare atît de mare a potențialului de electrod, deoarece aceasta depășește valoarea calculată pe principii termodinamice de sute și mii de ori;

— ruperea peliculei protectoare, considerată de unii cercetători ca fiind cauza principală a variației potențialului de electrod al oțelurilor austenitice. Efortul static și corosiv creează componenți electrochimici eterogeni la suprafața oțelurilor, care sînt susceptibile la fisurarea corosivă. Acești componenți iau naștere, în primul rînd, ca rezultat al distrugerii peliculei de oxid protector. Este creată o diferență de potențial între ariile unde pelicula superficială a rămas intactă și ariile unde pelicula s-a vătămat.

Stabilitatea diferenței de potențial în aceste micropile de coroziune în condițiile unei corodări sub tensiuni depinde, pe de o parte, de structura oțelului (care la rîndul ei depinde de compoziție, metoda de prelucrare și tratamentul termic), iar pe de altă parte de efort, mediu corosiv și perioada de contact.

În ceea ce privește structura aliajului [15], în cazul oțelurilor austenitice înalt aliate, există două cazuri posibile în care diferența de potențial dintre microarii, ca rezultat al efortului de tensiuni, este dublată și, în consecință, rezultă fisurarea corosivă.

1. Primul caz înglobează oțelurile susceptibile la coroziunea intercristalină într-un mediu dat. În acest caz, diferența de potențial între cristal și marginile lui există chiar în absența efortului. Această diferență de potențial este indusă de componenții eterogeni electrochimici ai structurii. Efortul mărește această diferență de potențial, din cauza distrugerii peliculei de oxid de-a lungul marginii cristalelor și, de asemenea, a creșterii suprafeței anodice, care se datorește lărgirii marginilor granulei și formării microfisurilor. Ca rezultat al aplicării efortului, coroziunea intercristalină crește rapid.

În studiu [4] se redă cercetarea asupra fisurării corosive a oțelului EI 69, într-o soluție de 0,002 NHCl +1,25% H_2O_2, reușindu-se să se măsoare potențialele de electrod dintre suprafața cristalelor și marginile lor cu ajutorul microelectrozilor.

Din aceste cercetări rezultă că microfisurile apar prima dată la marginea granulelor și că există întotdeauna o diferență considerabilă de potențial între corpul cristalului și microfisură.

Fisurile de-a lungul marginilor cristalului se dezvoltă în mod deosebit în direcția perpendiculară pe direcția eforturilor de tensiune. Tensiuni mai mari dau naștere la un grad mai mare de deformare a fisurilor. La același efort, gradul de creștere a fisurilor depinde în mare parte de perioada de încercare corosivă. O perioadă mai mare duce la un grad mai mare de dezvoltare a fisurilor.

2. Al doilea caz înglobează oțelurile în care austenita se descompune precipitînd un nou component structural de-a lungul planurilor de alunecare, sub efectul efortului. Noul component structural poate avea o compoziție chimică diferită de austenită sau poate fi pasivizat la un grad diferit, deci caracteristicile lui electrochimice pot fi diferite de cele ale austenitei.

Dacă potențialul de electrod al noii faze este mai negativ decît cel al austenitei, aceasta funcționează ca anod și, în consecință, suferă fenomenul de coroziune. Dacă potențialul noii faze este mai pozitiv decît al austenitei, aceasta din urmă poate deveni anod și se corodează. Astfel, transformarea structurală produsă de efort creează condiții sub care diferența de potențial rămîne stabilă.

Transformările structurale produse de eforturile de tensiune sînt determinate de mărimea efortului aplicat numai transformarea structurală însă nu este suficientă să cauzeze fisurarea corosivă. Mediul corosiv constituie o altă condiție necesară pentru fisurarea prin coroziune, care duce la o diferență stabilă de potențial de electrod între noua fază și cea austenitică și între zona săracă în elemente de aliere alăturate noii faze și restul austenitei.

Astfel, autorul arată că în timpul deformației plastice a oțelului 1Cr18Ni9Ti se precipită un component magnetic de-a lungul planurilor de alunecare și, ca urmare, oțelul devine susceptibil la fisurarea corosivă-intercristalină, într-o soluție apoasă saturată de H_2S, care menține o diferență stabilă de potențial. Într-o soluție de 0,002 NHCl + 1,75%H_2O_2, unde este o diferență stabilă de potențial între componenții structurali sub efort, oțelul nu este susceptibil la fisurare corosivă. Deci, același oțel poate fi susceptibil la fisurare datorită coroziunii într-un mediu și nesusceptibil în alt mediu.

După P o u i l l a r d [10], prelucrarea la rece mărește considerabil posibilitatea de fisurare prin coroziune a oțelurilor inoxidabile CrNi (18—8), deoarece modificările structurale obținute duc la tensiuni reziduale.

Autorul arată influența unor elemente chimice asupra coroziunii sub tensiune; creșterea conținutului de nichel mărește rezistența la coroziune; influența titanului adăugat în oțelul 18—8 este, de asemenea, favorabilă (prin faptul că ușurează formarea feritei, care este un fel de barieră în propagarea fisurii).

Din cele arătate rezultă că teoriile existente privind coroziunea datorită tensiunii nu explică în totalitate fenomenul, ci numai unele laturi ale acestuia, fiind necesare în continuare cercetări în acest domeniu.

Bibliografie

1. K a g a n, D. Y a, Corodarea oțelurilor austenitice sub efort în diferite medii la temperaturi înalte. Mașghiz, 1960.
2. * * * „CORROSION" 1, Corrosion of metals and alloys. Ed. Shreir, Ph. D.F.R.I.., C College, Londra, 1963.
3. F r a n t i u, I., Materiale metalice placate. Ed. tehnică, 1969.
4. L e v i n, I. A., Coroziunea intercristalină și coroziunea metalelor sub acțiunea tensiunii. Biroul consultant New York, 1962.
5. R y a b c h e n k o v, A. V. și N i k i f o r o v a, V. M., Rolul factorilor electrochimici în procesul de fisurare corosivă a oțelurilor. Mașghiz Moskva, 1960.
6. G r a f e n, H., Korrosion, nr. 10, 1965.
7. G l a d i r e v s k a i a, S. A. ș.a., Dvuslointe stali v himiceskom mașinostroenii, Moskva, Izdatelstvo Mașinostroenia,1965.
8. * * * Materials in Design Engineering. oct. 60, 1964.
9. R y a b c h e n k o v, A. V. și N i k i f o r o v a, V. A., Tr. Ts. NIITM Ash nr. 77/1955.
10. P o u i l l a r d, M. Corrosion et Anticorrosion, nr. 7—8, iul.—aug. 1963, p. 265.
11. L o u t h a n, J r. M. R., Etapele inițiale ale fisurării oțelurilor inoxidabile austenitice datorită coroziunii provocate de tensiunile interne.
12. M e n c a r e l l i, E., Caractéres microfractographiques des cassures d'éprouvettes en aciers inoxydables rompues par corrosion sous tension. „Les Memoires scientifiques de la revue de métallurgie" dec. nr. 12, 1962.
13. * * * Corrozia metallov Khimizdat, 1962.
14. V o l c h k o v a, L. M., P l y a s u n o v, V. D. și K r a s i l e i c o v, A. I., Efect mehaniceskoi deformații na electrodnii potentiali medi. Masghiz Moskva, 1960.
15. C i u c a, C., D r u g e s c u, E., A n d r o n i c, C. și T i r u, E., Construcția de mașini, nr. 10, 1967.

D. Hartung, J. Wendenburg, Larissa Wendenburg

Planificare în învățămînt și necesarul de cadre cu pregătire universitară în R. F. Germania*

Problemele prognozelor

Strînsa corelație dintre știință și dezvoltarea economică a determinat în toate țările industrializate, o acțiune de promovare și de planificare a activității științifice de către forurile guvernamentale.

Rezultă de aici pentru forurile guvernamentale sarcina de a pune de acord dezvoltarea învățămîntului superior cu liniile de dezvoltare ale economiei naționale. Posibilitățile de a realiza o asemenea punere de acord și o planificare coordonată sînt diferite în țările cu economie planificată și în cele cu economie fără planificare centralizată. Totuși în ambele sisteme se pune aceeași problemă, și anume, necesitatea determinării necesarului actual și a preliminării necesarului viitor de absolvenți ai învățămîntului superior.

Prognoza în domeniul forței de muncă de înaltă calificare constituie o sarcină dificilă în ambele sisteme economice, datorită, pe de o parte complexității interdependențelor social-economice și, pe de altă parte, datorită necunoașterii unora dintre factorii care influențează dezvoltarea viitoare a tehnicii. Posibilitățile de valorificare efectivă a planificării și de traducere în practică a dezvoltării sociale dorite ca urmare a planificării diferă de la un sistem la celălalt. Punerea de acord a liniilor de dezvoltare a sistemului de învățămînt cu cele din sistemul muncii sociale pe de altă parte, pare în sistemul socialist mai simplă decît în celelalte sisteme social-economice.

În sistemele economice fără planificare centralizată apar, în fața activității de planificare a dezvoltării învățămîntului superior bariere principale, determinate de însăși ideologia acestora. Se contează, în general, pe reglarea de la sine a echilibrului dintre „cerere" și „ofertă" chiar și în domeniul forței de producție de înaltă calificare.

Evoluția situației în unele economii industrializate occidentale, arată însă că acest mecanism nu funcționează satisfăcător în domeniul forței de producție de înaltă calificare și, parțial, în cel al cadrelor de înaltă specializare. Astfel, pentru a cita numai un exemplu, piața forțelor de muncă din S.U.A. a înregistrat, în parte, din cauza restrîngerii programelor spațiale, o supraofertă de ingineri și specialiști de înaltă calificare.

În R. F. Germania planificarea în domeniul formării cadrelor a fost pînă acum independentă de cererea de forțe de producție. Ea nu a influențat deci decizia individuală privind orientarea preocupărilor și a studiului universitar.

Suveranitatea în domeniul culturii aparține în R. F. Germania landurilor, respectiv, ministerelor de cultură ale acestora. Ministerului federal pentru învățămînt și știință nu-i revine decît o competență — cadru. Din această cauză, colectivele guvernamentale centrale nu au avut pînă acum posibilitatea de a proceda la o dezvoltare orientată a capacităților în învățămîntul superior.

În măsura în care a existat, în general, o planificare, ea s-a bazat în esență pe „principiul speranței" în sensul că se spera că fiecare din cei interesați să-și orienteze hotărîrile pe de o parte în funcție de posibilitățile de formare din învățămîntul superior, iar, pe de altă parte, în funcție de perspectivele oferite de piața mîinii de lucru. În plus, mai există speranța că, capacitățile existente în învățămîntul superior vor corespunde și cererii de absolvenți în viitor.

În lumina dezvoltării tehnologice accelerate, a rapidei modificări a structurilor profesionale legate de aceasta, ca și a rolului din ce în ce mai mare care revine cadrelor de înaltă calificare în dezvoltarea socială și economică, situația descrisă mai sus nu mai poate dăinui.

Încercările de a influența direct hotărîrea celor interesați în alegerea profesiunii fie în sensul negativ — prin limitarea numărului de studenți în anumite specialități — fie în sensul pozitiv — prin creșterea numărului de locuri de studiu și crearea unor stimulente financiare speciale în cazul studiului unor specialiști determinate, vin în contradicție cu dreptul garantat prin Constituția R. F. Germania de alegere liberă a profesiunii. În afară de aceasta, nu se dispune nici de date fundamentate științific pentru o asemenea acțiune.

Dacă între timp se constată în R. F. Germania o oarecare limitare a accesului la studiu la aproape toate disciplinele din domeniul științelor naturii (Numerus clausus), aceasta se explică exclusiv prin insificiența locurilor de studiu. Această limitare nu reflectă însă un necesar preliminat în sectorul respectiv.

Cu toate că limitarea prin *numerus clausus* la diferite discipline este în vigoare la multe universități se constată în ultimii ani o creștere a numărului total de studenți *. Această creștere numerică a provocat în cercurile economice temerea că supra-

* Chemische Industries Frankfurt/Main R. F. Germania

* Vezi tabela 3.

oferta de absolvenţi cu studii academice să nu aibe drept urmare o scădere a ofertei de absolvenţi de calificare medie — de exemplu, de ingineri de exploatare, proveniţi din facultăţile tehnice, sau de tehnicieni. Pe de altă parte a apărut temerea de a nu face faţă în mod corespunzător cerinţelor mai ridicate ale absolvenţilor universitari în ceea ce priveşte poziţia profesională şi posibilităţile de dezvoltare în profesiune.

Pe lîngă faptul că în acest fel s-ar irosi în zadar fonduri publice pentru o specializare nenecesară, supraoferta mîinii de lucru de înaltă calificare ar putea conduce la o încadrare neadecvată, în viaţa profesională, deci nemulţumitoare pentru cei în cauză sau chiar la un şomaj în grupa de specialitate respectivă.

Aceste considerente conduc obligat la concluzia necesităţii elaborării unor baze fundamentale ştiinţifice pentru acţiunea de limitare sau de promovare a accesului la studiu pentru fiecare disciplină în parte. Aceste baze ar putea fi dobîndite prin lucrări de prognoză pe termen lung cu privire la numărul de absolvenţi necesari pentru fiecare domeniu de activitate.

Dificultăţile principale întîmpinate la întocmirea acestor prognoze sînt mai accentuate în ţările cu economie neplanificată prin faptul că datele cu privire la dezvoltarea domeniilor cu organizare particulară nu sînt accesibile planificării guvernamentale.

Prognoze cu concluzii diferite

Primele prognoze de care dispune acum R. F. Germania au accentuat disputa pe tema „prea mulţi" şi „prea puţini" absolvenţi cu studii superioare, dat fiind că au condus la concluzii, parţial, opuse. Astfel, de exemplu, studiile întocmite la comanda Ministerului federal pentru învăţămînt şi ştiinţă, prevăd într-o anumită ipoteză, pentru anul 1980, o lipsă de cadre de înaltă calificare, în special, în domeniul chimiei. Pe de altă parte, rezultatele unui studiu elaborat de asociaţia angajaţilor cu studii universitare din industria chimică, arată încă pentru 1975 un excedent sensibil de absolvenţi chimişti. Însăşi industria chimică, ca cel mai mare ofertant de posibilităţi de desfăşurare a activităţii pentru chimişti, şi care a preluat în ultimii ani circa 50% din totalul absolvenţilor de chimie, se teme, potrivit afirmaţiilor de pînă acum, mai mult de un excedent decît de o lipsă de absolvenţi cu formaţie universitară în această specialitate.

Punctul de plecare în întocmirea prognozelor de necesar îl constituie preluarea din statistici a existentului de forţe de muncă şi extrapolarea acestei valori pentru următorii ani în baza unor parametri de dezvoltare derivaţi din cele cunoscute din trecut. Această valoare extrapolată se corectează cu ajutorul unor coeficienţi ce rezultă din ritmul de creştere apreciat (dar nu planificat!) al economiei pe ansamblu şi pe ramuri şi din creşterea apreciată a productivităţii muncii. Rezultatele astfel obţinute se compară apoi cu cifrele apreciate, (şi nu planificate!) ale ofertei de absolvenţi. Din comparaţia acestor valori rezultă concluziile cu privire la lipsa sau excedentul de absolvenţi previzibil. La întocmirea prognozelor se mai întîmpină şi dificultăţile că R. F. Germania nu dispune încă astăzi de un bagaj statistic semnificativ în acest sens. Aceasta se referă în mod special la situaţia ocupaţiei absolvenţilor cu studii universitare şi la cerinţele reale ale fiecărui domeniu de activitate în parte. În măsura în care există aceste date, intervalele de timp luate în calcul sînt, de obicei prea scurte sau diferenţierile pe specific prea aproximative, una este de exemplu, cazul clasificării generale pe profesii. Din această cauză datele statisticilor oficiale nu au putut servi decît într-o foarte mică măsură, în asemenea analize. Mai mult, a fost necesar să se recurgă la anchetele asociaţiilor profesionale sau a organizaţiilor similare.

Critica datelor preliminare

Majoritatea criticilor aduse prognozelor întocmite în felul de mai sus se referă la aspectul că prelungeşte într-un mod necritic liniile de dezvoltare ale trecutului, respectiv că admit structuri constante în sistemul de învăţămînt şi diferitele domenii de activitate. Pe de altă parte, se critică faptul că liniile de dezvoltare ale sistemului de învăţămînt sînt subordonate unilateral cerinţelor pieţii forţelor de muncă, neglijîndu-se alte obiective ale procesului de învăţămînt cum este calificarea individului în vederea activităţii politice şi sociale.

Pe lîngă aceste critici principale, de natură social-politică, se ridică şi obiecţiuni de ordin metodologic. Astfel, de exemplu, necesarul de forţe de muncă ar putea să fie influenţat direct de schimbări imprevizibile sau greu de anticipat sub aspectul consecinţelor lor în tehnologie şi în organizarea muncii sau de noile domenii de interes, cum sînt protecţia mediului ambiant, educaţia preşcolară, medicina preventivă şi măsurile politice şi economice luate în legătură cu acestea. Să ne imaginăm ce valoare ar fi avut o prognoză cu privire la necesarul de absolvenţi ai facultăţilor de chimie întocmite în anii '40 şi care nu ar fi putut ţine seama de progresele pe tărîmul tehnicii nucleare, al maselor plastice, calculului electronic sau al analiticii instrumentale.

Aceşti factori greu de anticipat, constituie principalul punct slab al tuturor bazelor de prognoză. Aşa cum rezultă din comparaţia cifrelor cuprinse în prognoze cu situaţia reală, ei sînt principalii vinovaţi la neadeverirea cifrelor preliminate.

Situaţia profesională în chimie

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva date asupra structurii învăţămîntului şi a structurii profesionale în chimia R. F. Germania.

Cifrele referitoare la descrierea diferenţiată a structurii pe specialităţi şi defalcarea pe absolvenţi cu studii universitare, absolvenţi ai institutelor tehnice, laboranţi, muncitori calificaţi etc. nu au decît un caracter de reprezentare. Ele au rezultat din participarea benevolă a întreprinderilor la anchetele organizate în diferite perioade de către diferitele organizaţii, cum sînt: asociaţia industriei chimice „Verband der Chemischen Industrie" cercul de lucru al Asociaţiilor patronale ale industriei chimice germane, societatea Dechema etc.

Cifrele cu privire la învățămîntul superior provin din documentația Fundației industriei chimice (Fonds der Chemischer Industrie) și ale Societății chimiștilor germani (Gesellschaft Deutscher Chemiker).

Recunoscîndu-se necesitatea existenței unui material cifric cît mai exact și mai exhaustiv în vederea lucrărilor de planificare și determinarea măsurilor ce urmează a fi luate în viitor în acest domeniu, a fost promulgată în R. F. Germania, în anul 1972, o lege cu privire la statistica în învățămîntul superior, care să asigure o înregistrare unitară și neîntreruptă a datelor din acest sector de învățămînt.

Prima acțiune statistică cu privire la situația profesională a absolvenților facultăților de chimie a fost inițiată în 1972 prin ancheta lansată de Societatea chimiștilor germani. Se speră că această acțiune să conducă la informații asupra modului în care învățămîntul universitar și post-universitar se reflectă asupra situației profesionale prezente respectiv, viitoare (perspectivele de carieră profesionale) ale chimiștilor cu formație academică.

Tabela 1 *

Proporția față de totalul chimiștilor angajați	Sectorul de activitate
40,9%	Industria chimică
21,7%	Știință, învățămînt, arte și publicistică
5,1%	Corporații regionale
4,2%	Electrotehnică, mecanică fină, optică
3,9%	Consilieri juridici și economici birouri de proiectare și arhitectură
3,1%	Industria alimentară și de delicatese
2,8%	Siderurgie și metalurgie neferoasă
2,6%	Construcții de mașini
2,4%	Comerț en-gros și alte ramuri economice
13,3%	Altele

* Sursa: Materiale IAB 14/1971, p. 5.

După cum rezultă dintr-o statistică din 1961 marea majoritate a absolvenților facultăților cu specialitatea chimie din R. F. Germania își găsesc plasament în industria chimică. Dintr-o statistică întocmită de Fundația industriei chimice în 1969 rezultă că numărul de chimiști ce activează în industria chimică este de circa 9 000—10 000 *, față de un total de salariați de 570 000 (și de 8,3 mil. pe ansamblul industriei).

Admițînd că sectorul industriei chimice a oferit în perioada 1961 și 1969 proporțional mai multe posturi pentru absolvenții chimiști decît celelalte sectoare, numărul total de chimiști, ce au activat în 1969 în R. F. Germania, poate fi apreciat la circa 20 000.

Repartiția chimiștilor angajați în industria chimică pe diferite sectoare de activitate rezultă din datele unei anchete organizate de Fundația industriei chimice la 168 de firme cu mai mult de 300 de salariați.

Așa cum rezultă din tabela 2, marea majoritate a chimiștilor activează în sectorul de cercetare-dezvoltare, al doilea sector ca importanță îl constituie cel al producției, urmat de serviciile de consiliere tehnică și de controlul produselor.

Potrivit unei anchete realizată de Dechema ** în anul 1970 în cele 570 de întreprinderi participante la anchetă, cu un număr total de salariați de 481 760, numărul de chimiști absolvenți ai învățămîntului cu rang universitar a fost de 8542, iar cel al inginerilor titrați în specialitatea chimie de 1600.

Situația în învățămînt

Situația din instituțiile de învățămînt superior (exclusiv cea din școli superioare de specialitate care conferă titlul de inginer, dar un inginer — diplomat) cu alte cuvinte, situația în universități, universitățile tehnice și așa-numitele școli tehnice superioare cu

* Cifre maximale indicate de Fundația industriei chimice în baza unei statistici cu un grad de reprezentanță de 92,7% raportat la numărul total de salariați.
Sursa: Statistische Ubersichten, Schriftenteihe des Fonds de Chemischen Industrie, F fm. 1971.

** Sursa: Recomandările făcute de Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) de Societatea Chimiștilor germani și Societatea Bunsen de chimie fizică pentru reorganizarea ciclului de învățămînt la facultățile de specialitate în domeniul chimiei, F. fm. noiembrie, 1972.

Tabela 2

REPARTIȚIA CHIMIȘTILOR ACTIVI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ LA SFÎRȘITUL ANULUI 1969 PE SECTOARE DE ACTIVITATE *

Domeniu de specialitate	În întreprinderi cu un număr de salariați de						Total	
	pînă la 1000		1001—10 000		peste 10 000			
	valoarea absolută	%	valoarea absolută	%	valoarea absolută	%	valoarea absolută	%
Cercetare-dezvoltare	178	43	1 016	48,8	2 287	44,0	3 481	45,2
Consiliere tehnică și controlul produselor	76	18,3	230	11,1	740	14,2	1 046	13,6
Producție	91	22,0	537	25,8	1 563	30,1	2 191	28,5
Brevete	19	4,6	80	3,8	203	3,9	302	3,9
Desfacere	22	5,3	66	3,2	65	1,2	153	2,0
Administrație și altele	28	6,8	152	7,3	343	6,6	523	6,8
Total	414	100,0	2 081	100,0	5 201	100,0	7 696	100,0

* Sursa: Statistische Ubersichten, Fonds der Chemischen Industrie 1971.

rang de universitate poate fi ilustrată prin datele din tabela 3.

Tabela 3

EVOLUȚIA NUMĂRULUI DE STUDENȚI ȘI A NUMĂRULUI DE ABSOLVENȚI AI INSTITUTELOR DE ÎNVĂȚĂMÎNT SUPERIOR ÎN R. F. GERMANIA

Anul	Numărul total de studenți în R. F. Germania	Studenți [3] la chimie	Studenți [3] în primul an la chimie	Absolvenți cu specialitatea chimie [3]	
				promovați [4]	diplomați [5]
1965	271 800[1]	9 304	1 227	550	28
1970	386 244[1]	11 128	2 252	654	23
1971	512 000[2]	12 708	2 123	618	31
1972		15 500	2 506	708	20

[1] Sursa: Anuarul statistic. Cifrele se referă la semestrul de iarnă și nu cuprind studenții de la institutele pedagogice superioare.
[2] Sursa: Documentația ministerului pentru învățămînt și știință. Bildung in Zahlen (Învățămîntul în cifre). Este vorba de cifre maximale care includ și studenții institutelor pedagogice superioare.
[3] Sursa: Gesellschaft Deutscher Chemiker.
[4] Durata medie a studiului pînă la promovare — circa 18 semestre.
[5] Durata medie a studiului pînă la examenul de diplomă, circa 10—11 semestre.

Se poate observa că numărul total de studenți crește mai repede decît cel al studenților în chimie. Proporția de studenți în chimie, de circa 3% față de total, este într-o ușoară scădere cu toate că numărul absolut de studenți și de începători în studiul chimiei este în creștere. Este, de asemenea, în creștere și numărul de absolvenți. Scăderea numărului celor care și-au încheiat studiile prin luarea diplomei de la 31 în anul 1971 la 20 în anul 1972, nu prezintă o importanță prea mare deoarece norma de încheiere a studiului chimiei în R. F. Germania o constituie promovarea.

În cele 26 de organizații de învățămînt superior din R. F. Germania (universități, universități tehnice și școli tehnice superioare cu rang de universitate) au activat în anul 1970, 720 profesori universitari în domeniul chimiei, asistați de 1307 diplomanzi, 3891 doctoranzi, 302 habilitanzi și 1302 asistenți (colaboratori promovați).

Posibilități de dezvoltare a necesarului în viitor

Este interesant de știut cum va evolua în viitor necesarul de chimiști în industria chimică. Și în R. F. Germania s-a făcut auzită de cîțiva ani încoace expresia, lansată inițial în U.R.S.S., de „chimizare a economiei". Prin acestea se înțelege funcția cheie care îi revine industriei chimice, respectiv, produselor acestei industrii în celelalte ramuri industriale, în sensul că realizarea unui anumit nivel de dezvoltare tehnică nu este posibilă decît prin utilizarea produselor industriei chimice sau, eventual, numai cu ajutorul procedeelor dezvoltate de această ramură.

Este de presupus ca folosirea mai intensivă a tehnicilor aplicative să ducă la noi produse și, prin aceasta, la noi piețe de desfacere. Evoluția în această direcție ar putea fi favorizată de puternica creștere a cheltuielilor de salarizare în sensul că, în cazul produselor cu manoperă mare folosirea produselor chimiei scumpe, dar cu un necesar de manoperă mai redus, duce la preț de cost avantajos.

Dacă industria chimică va reuși să-și deschidă astfel noi domenii de desfacere, aceasta va însemna noi domenii de activitate pentru chimiștii de calificare corespunzătoare. Ei vor fi necesari atît în întreprinderile producătoare de materii prime, cît și în întreprinderile prelucrătoare.

Situația în cercetarea industrială este în schimb neclară în ceea ce privește necesarul de personal de cercetare, în special în industria chimică. În baza noilor cerințe sociale (legea medicamentului, protecția mediului ambiant etc.) se așteaptă de la activitatea de cercetare și dezvoltare un plus de putere enunțiativă. Durata de inovare, adică perioada de timp dintre începuturile unei probleme și finalizarea ei, crește mereu. O dată cu aceasta, crește și efortul financiar necesar. În măsura în care nu timpul în sine va constitui factorul limitativ (în cazul încercărilor de lungă durată), pare probabil ca același număr (sau un număr mai mare) de probleme să necesite pentru elaborare un personal mai numeros de cercetare. În ce măsură acest lucru se va adeveri (va depinde de beneficiile, respectiv de preliminările de beneficii ale organizației care se ocupă de cercetare. Avînd în vedere că creșterea cheltuielilor de salarizare are repercusiuni deosebite asupra cercetării, caracterizate printr-un necesar mare de personal, este posibil ca aceasta, alături de scăderea beneficiilor realizate sau prelimitate să ducă la decizii de prevenire sau frînare a extinderii activității de cercetare și, prin aceasta, a creșterii numărului personalului de cercetare.

Noi domenii posibile de activitate

Dacă se admite că în următorii cîțiva ani nu vor avea loc modificări radicale în sistemul de învățămînt, adică se va păstra atît structura acestuia, cît și modul de a ocupa anumite posturi din sistemul de funcții cu o anumită categorie de absolvenți, de exemplu cu absolvenți cu studii academice într-o anumită disciplină, se pune întrebarea ce domenii ar putea absorbi într-o măsură mai mare absolvenții unei specialități chimice.

Se poate menționa aici încă o dată mult discutata problemă a mediului ambiant. Legile emise în favoarea mediului ambiant pot deveni utile numai dacă se asigură un control analitic efectiv al surselor potențiale de poluare. La aceasta se adaugă necesitatea dezvoltării unor tehnologii de la bun început compatibile cu mediul ambiant sau care să modifice tehnologiile existente de așa manieră încît solicitarea mediului să se mențină în limite acceptabile.

La fel se prezintă problemele și în medicina preventivă (partea analitică) în învățămînt, în special în cel profesional, în informarea sau pregătirea hotărîrilor celor ce urmează să ia decizii de ordin politic.

Domeniile amintite vor necesita absolvenți cu studii superioare de calificare corespunzătoare. Cu alte cuvinte tendința spre un nivel de trai de calitate superioară în sensul cel mai larg al cuvîntului ar putea crea noi posibilități de plasament pentru absolvenții studiilor superioare de chimie.

Adaptarea elastică la necesar

Restructurările în viața economică și socială determinate de progresul în cercetare și tehnologie și de deciziile de ordin politic și care nu se lasă anticipate.

Constituie o cauză pentru care în R. F. Germania s-a ajuns la concluzia că nu este cazul să se lege speranțe prea mari de planificarea pe termen lung în domeniul învățământului. Se consideră astăzi că soluția cea mai practică este de a pregăti absolvenții învățământului superior în sensul unei mobilități și flexibilități maxime, adică de a le inocula capacitatea de a se adapta rapid la noi situații profesionale.

Aceasta presupune o modificare corespunzătoare a concepției de bază a învățământului, în special în ceea ce privește conținutul planurilor de învățământ și formarea programelor analitice. Aceasta înseamnă că în cursul formării lor profesionale studenții să fie puși să exerseze recunoașterea aspectelor generale pe un caz particular, pentru a putea apoi transpune interdependentele principiale de la o situație la alta.

O vastă alegere de cursuri eficiente de specializare post-universitară ar urma apoi să vină în ajutorul absolvenților, dotați și dornici de învățătură, în sensul de a le permite să ia cunoștință de noile perspective în profesiunea lor și să facă față problemelor nou apărute.

● ● ● ●

Al IV-lea simposion internațional de chimie medicinală

FEDERAȚIA EUROPEANĂ A SOCIETĂȚILOR DE CHIMIE organizează al IV-lea Simpozion Internațional de Chimie Medicinală, Noordwijkerhout, Olanda, 9—13 septembrie 1974.

Al II-lea Simpozion al compușilor anorganici ai fosforului, Praga, Cehoslovacia, 10—14 septembrie 1974.

Al II-lea Simpozion Internațional de Chimie a compușilor aromatici nonbenzenoizi, 23—27 septembrie 1974.

Principalele referate ale simpozioanelor 2 și 3 vor fi publicate la timpul potrivit de IUPAC.

M. WILLIAMS (D.R.)
Secretar executiv al IUPAC

C. Nichituş

Cercetarea ştiinţifică în paza contra incendiilor

Ca şi în celelalte domenii de activitate, în anii care au trecut în cercetarea ştiinţifică în paza contra incendiilor s-au obţinut unele realizări deosebite. Aceste succese au fost posibile datorită dezvoltării industriei noastre, un rol important revenind cercetărilor organizate de Comandamentul pompierilor în colaborare cu institute de cercetări şi proiectări, întreprinderi sau laboratoare de specialitate.

Centrul de cercetări pentru prevenirea şi stingerea incendiilor, în colaborare cu unităţi de cercetare din economia naţională, a realizat unele produse, accesorii şi materiale cu performanţe superioare în prevenirea şi stingerea incendiilor.

Prin realizarea în ţară a produselor generatoare de spume chimice şi aeromecanice, a furtunului cauciucat din fire naturale şi fire sintetice, a pulberilor stingătoare utilizabile pentru aparate manuale transportabile şi pentru maşini speciale, precum şi prin realizarea altor produse s-a eliminat total importul acestora, realizîndu-se importante economii valutare.

În domeniul prevenirii incendiilor, unele cercetări efectuate au dus la fundamentarea pe baze ştiinţifice a unor măsuri, datele obţinute din cercetare constituind elementele necesare pentru întocmirea, pentru prima dată în ţară, a unor acte normative de stat (depozitarea stufului, paielor, inului şi cînepii în marile depozite, autoaprinderea borhotului depozitat în brac la fabricile de zahăr, folosirea tuburilor PVC, ca înlocuitoare a tuburilor I P E şi Pantzer, stabilirea domeniului de folosire a unor materiale noi ca: durisal, ampora, polistiren expandat, plăci de azbociment, plăci melaminate, poliesteri armaţi cu fibră de sticlă etc.).

O problemă importantă care a stat în atenţia noastră a fost stabilirea, pe baza experimentărilor proprii, a unor metode specifice de încercare în laborator, metode menite să reglementeze producerea şi controlul unor substanţe chimice sau materiale utilizate pentru prevenirea şi stingerea incendiilor, cît şi pentru stabilirea caracteristicilor de ardere a unor materiale.

Astfel, au fost elaborate, pentru prima dată în ţară, peste 70 lucrări de metodologie (normative, standarde şi norme departamentale).

Aceste metode de încercare se referă la stabilirea eficacităţii lucrărilor de ignifugare pentru lemn, produse din lemn sau textile, determinarea combustibilităţii unor materiale şi elemente, verificarea parametrilor de funcţionare a unor utilaje şi accesorii (capete sprinkler sau drencer, capete de pulverizare etc.) sau la condiţiile de fabricare a unor materiale şi produse (furtun, căşti, spume chimice şi aeromecanice, pulberi stingătoare etc.).

Conform tarifelor stabilite de stat, în prezent în ţară se execută pe baza metodologiei sus-menţionate, analize şi încercări atît pentru unităţile de pompieri, cît şi pentru diverşi beneficiari din economia naţională, contribuind astfel la rezolvarea unor probleme importante în paza contra incendiilor.

În cele ce urmează se va încerca să se explice importanţa cercetării ştiinţifice în paza contra incendiilor, precum şi necesitatea unei activităţi susţinute în această direcţie.

Creşterea continuă a numărului întreprinderilor industriale mari, în care sînt concentrate însemnate valori materiale, ridică probleme deosebite pentru prevenirea şi stingerea incendiilor.

Introducerea automatizării produselor industriale, fabricarea pe scară largă a unor noi materiale folosite la construcţia acestor obiective, ale căror caracteristici de combustibilitate nu sînt cunoscute, marea varietate de materii prime utilizate, impun rezolvarea unor probleme deosebite pentru prevenirea incendiilor.

Autoaprinderea unor substanţe şi produse, în anumite condiţii de exploatare a instalaţiilor sau de depozitare a acestora, degajarea de gaze, vapori sau prafuri, care, în anumite limite de concentraţii cu aerul prezintă pericol, a unor noi materiale care înlocuiesc pe cele clasice (materiale termoizolante şi fonoabsorbante, materiale plastice şi polimeri, produse din lemn aglomerat etc.) ridică probleme de cercetare pentru stabilirea condiţiilor necesare folosirii lor în raport cu pericolul de incendiu ce-l prezintă.

Toate acestea fac ca pericolul de incendiu să sporească prin creşterea neîntreruptă a numărului de surse şi cauze.

În consecinţă, se impune necesitatea studierii profunde a tuturor cauzelor care pot provoca incendii, ajungîndu-se pînă acolo încît acestea trebuie stabilite prin cercetarea separată pentru fiecare ramură a economiei naţionale, uneori chiar pentru fiecare întreprindere.

Evident, multitudinea cauzelor generatoare de incendii şi a naturii materialelor care ard necesită şi o varietate tot mai largă de maşini, instalaţii, aparate, accesorii şi produse destinate stingerii lor.

Pentru a ilustra importanţa acestor probleme, se dă următorul exemplu:

Este binecunoscut faptul că, pe lîngă materialele clasice utilizate în diverse ramuri ale economiei, în

ultimii ani au apărut o serie de materiale noi, obținute prin prelucrarea polimerilor și a elastomerilor, materiale care au proprietăți remarcabile, un preț de cost redus și pentru care există în țară suficientă bază de materii prime.

Pericolul de incendiu specific nu poate fi înlăturat, dacă nu se cunosc tendințele de aprindere a acestor materiale, caracteristicile lor de ardere. Deosebit de importantă este, de pildă, determinarea temperaturii de inflamare a produselor de gazeificare termică a materialelor respective, deoarece această mărime caracteristică a tipului de material termoplastic sau termorigid delimitează temperaturile de la care materialul se poate aprinde. În mod indirect, gazeificarea produselor pe bază de polimeri este influențată și de alți parametri, și anume, de temperatura flăcării, puterea calorifică și viteza de ardere.

Un fenomen neîntîlnit la celelalte materiale caracteristic polimerilor este autostingerea, proprietate care poate fi realizată în mod artificial, prin încorporarea unor inhibitori de ardere sau degajare în timpul arderilor a unor gaze nocive, deosebit de periculoase.

Din considerentele arătate, dacă toate aceste probleme se cercetează în mod științific, pot rezulta o serie de recomandări de mare importanță practică pentru prevenirea și stingerea incendiilor, cît și pentru protecția militarilor pe timpul intervenției. Pentru atingerea acestui obiectiv au fost luate unele măsuri menite să ducă la concentrarea forțelor și la folosirea mai rațională a capacității cadrelor de cercetare. Astfel, a fost creat Centrul de cercetări pentru prevenirea și stingerea incendiilor, unitate cuprinsă în rețeaua de cercetare a țării, care dispune de un colectiv capabil să sporească contribuția proprie la rezolvarea unor probleme majore pe care dezvoltarea economiei le ridică în domeniul pazei contra incendiilor.

În cadrul preocupărilor privind crearea unor noi agenți de stingere, s-a studiat și s-a realizat tehnologia de fabricație în țară a pulberilor stingătoare pe bază de bicarbonat de potasiu și uree și este în curs desfășurarea cercetărilor pentru realizarea pulberilor stingătoare pentru metale incandescente și a produselor tensioactive, cunoscute în literatura de specialitate sub denumirea de apă ușoară.

Pulberea stingătoare pe bază de bicarbonat de potasiu și uree, similară, ca eficiență, produsului american denumit MONNEX, cu un conținut de 30% de uree, asociată sinergetic bicarbonatului de potasiu, se caracterizează printr-o mare finețe și prin lipsa de ductivitate electrică.

Față de actualele produse, pulberea pe bază de bicarbonat nu este toxică și prezintă o mare eficacitate de stingere, inhibînd total flăcările și creînd o atmosferă inertă și compactă deasupra suprafeței lichidelor combustibile incendiate.

Bicarbonatul de potasiu, componentul principal al pulberii speciale de mare eficacitate, se caracterizează prin capacitatea de a se descompune termic și de a genera bioxid de carbon. Din acest punct de vedere, este de două ori mai eficient decît bicarbonatul de sodiu, component de bază al pulberilor fabricate în prezent în țară și echivalent ca eficacitate cu oxalatul de potasiu, agent stingător considerat etalon.

Datorită conținutului de 30% uree, prin topire la temperaturi de 180—250°C, întreaga masă de produs se gazeifică, generînd o atmosferă de gaze necombustibile, care determină reducerea presiunii de vapori a lichidelor combustibile. Datorită efectului de diluare amintit, stingerea este deosebit de rapidă, pulberea putînd înlătura total aprinderea combustibilului și formarea amestecurilor explozive.

Performanțele prezentate permit utilizarea pulberii la incendii deosebite, unde ridicarea temperaturii poate provoca explozii ale unor echipamente industriale și mijloace de transport costisitoare sau generalizarea incendiului pe suprafețe întinse, ca urmare a exploziilor produse.

În prezent, industria chimică din țara noastră nu produce săruri de potasiu, motiv pentru care actualele pulberi stingătoare sînt pe bază de bicarbonat de sodiu. Se fabrică două tipuri de pulbere stingătoare, și anume:

— pulberea specială, cu fluiditate mărită prin adăugare de produse organometalice și utilizarea unui bicarbonat de mare finețe, pulbere care este destinată pentru instalațiile fixe și mobile de stingere;

— pulberea comună, denumită pulvogen, pentru toate tipurile de stingătoare.

Pe măsura asigurării fabricării curente a bicarbonatului de potasiu de mare finețe, începînd cu anul 1975 se va fabrica un singur sortiment de pulbere stingătoare pentru toate utilajele și instalațiile existente.

În prezent, se studiază posibilitatea fabricării pulberilor stingătoare pentru stingerea incendiilor de metale incandescente (aluminiu, zinc, fier piroforic) și de metale alcaline, utilizate în sinteza unor catalizatori organometalici.

Este știut că unele metale și, în mod special, pulberile de aluminiu, zinc, magneziu, fier piroforic etc., datorită fineței și activității chimice deosebit de mari, prezintă proprietatea de a se autoaprinde în aer, prin acumularea de căldură, în cursul depozitării sau utilizării, precum și ca urmare a expunerii la activarea agenților atmosferici.

Datorită masei specifice reduse, în volumul ocupat de aceste pulberi este inclusă cantitatea necesară de aer pentru dezvoltarea arderii în profunzime, în situația în care accesul liber al oxigenului din aer este împiedicată, ca urmare a acoperirii cu nisip sau materiale pulverulente speciale.

Rezultă, așadar, necesitatea fabricării unor pulberi stingătoare, la un tonaj redus, necesar cerințelor actuale din țara noastră, care să permită intervenția eficientă a pompierilor la incendii de metale incandescente.

Cercetările orientative efectuate în anul 1972 au scos în evidență modul în care se produc și în care evoluează incendiile de pulberi de metale active, subliniind faptul că în aceste situații intervenția pompierilor trebuie să urmărească reducerea căldurii radiate de focarul de incendiu, caracterizat prin temperaturi de circa 2 500—3 000°C, prin acoperirea și izolarea acestuia cu nisip uscat sau pulberi stingătoare speciale.

Din literatura de specialitate, precum și din analiza produselor oferite de firmele producătoare de utilaje și agenți de stingere din străinătate, rezultă că pulberile stingătoare pentru metale incandescente conțin două categorii de substanțe, și anume:

— produse chimice capabile de a forma prin topire pelicule compacte, izolatoare, atît pentru accesul aerului în stratul incandescent, cît și pentru radiația calorică și în unele cazuri luminoasă, emanată din focarul de incendiu. Dintre acestea, adesea se utilizează fluorura și clorura de sodiu, fosfații de sodiu și amoniu.

În categoria a II-a sînt incluse produsele chimice necombustibile sau greu inflamabile, cu mare putere absorbantă pentru radiația termică și luminoasă, care acționează ca straturi de baraj aderente la suprafața metalelor incandescente. Dintre acestea trebuie enumerate pulberea de grafit, pulberea și praful de azbest, pulberea de silicat de zirconiu, precum și unele minerale ce se găsesc din abundență în țara noastră, ca dolomita și magnezita.

Analizînd posibilitățile existente, se va putea elabora și experimenta în perioada următoare pulberi stingătoare pentru incendii de metale incandescente.

În cadrul acelorași preocupări, sînt în curs de experimentări pentru realizarea unor noi agenți de stingere halogenați, cunoscuți sub denumirea de „haloni", produse tensioactive perfluorurate, constituenți de bază ai spumei ușoare și ale altor produse de stingere noi.

Denumit impropriu „apă ușoară", noul produs spumant folosit în unele țări este caracterizat prin proprietatea de a adera la suprafața lichidelor inflamabile ce dezvoltă cantități apreciabile de vapori.

Produsul se livrează în forma concentrată avînd greutatea specifică de 1 000 kg/m³ și se întrebuințează dizolvat în apă, în proporție de 6%.

Proprietățile de stingere ale acestei soluții apoase se explică, pe de o parte, prin efectul de răcire și înăbușire, iar pe de altă parte, prin proprietatea compușilor tensioactivi, fluorurați, de a se răspîndi pe suprafața hidrocarburilor și a reduce la zero presiunea de vapori, chiar la temperaturi apropiate de temperatura de fierbere.

Acest agent de stingere este de trei ori mai eficient decît toate spumele mecanice utilizate în prezent pe scară mondială.

Realizarea unui asemenea agent de stingere în țară, la scară industrială este legată de producerea substanțelor tensioactive pe bază de fluor, în industria chimică, problemă nerezolvată în prezent. În vederea obținerii acestor produse, este necesar să se abordeze, la nivelul cercetării, valorificarea acidului fluorsilicic și fluorhidric, obținut în industria de îngrășăminte, la prepararea compușilor fluororganici. De asemenea, această preocupare facilitează și abordarea fabricării halogenilor, agenți stingători utilizați în prezent pe scară mondială, în stingerea incendiilor produse în aeronave sau obiective echipate cu instalații electronice costisitoare.

Pe linia îmbunătățirii și diversificării produselor utilizate pentru ignifugarea și protecția materialelor combustibile și a elementelor de construcții, s-a inclus în tematica de cercetare și utilizarea produselor termospumante pentru fabricarea panourilor celulare de compartimentare a canalelor de cabluri sau de protecție împotriva propagării flăcărilor în construcții.

Este cunoscut că produsele termospumante sînt caracterizate prin capacitatea de a genera, la contactul cu flacăra sau cu gazele calde rezultate în caz de incendiu, spume termoizolatoare, formate din descompunerea substanțelor organice constituente.

Performanța acestor produse constă în capacitatea de a forma un strat de spumă expandată de 10—30 mm grosime, dintr-o peliculă cu o grosime inițială de 1,5—2 mm.

De asemenea, produsele se caracterizează prin posibilitatea ca din același strat peliculogen să se obțină 2—3 straturi de spumă organică dură cu proprietăți asemănătoare, avantaj inexistent la celelalte produse de protecție contra focului, care realizează o singură ignifugare, unde, după contactul cu flacăra, pelicula protectoare se distruge ireversibil.

Posibilitatea reducerii temperaturii, de la circa 800°C la valori mai mici decît temperatura de aprindere a lemnului și a produselor din lemn, prin efectul de termoizolare caracteristic spumei organice formate, oferă un cîmp larg de aplicare a acestor produse atît la ignifugarea materialelor combustibile, cît și la protejarea elementelor de construcții și mărirea rezistenței sub sarcină a acestora și la temperaturi ridicate.

Capacitatea de termoizolare a facilitat întrebuințarea acestor produse la construirea ușilor antifoc ușoare, din material lemnos, în care elementul constructiv intermediar, sub formă de grilaj în fagure, este vopsit cu produs termospumant.

Documentația existentă confirmă utilizarea pe scară largă a produselor termospumante la realizarea panourilor celulare, pentru limitarea propagării flăcărilor prin uși, ferestre și canale de acces, în instalații din obiective, precum și pentru formarea, în caz de incendiu, a unei izolații termice în diverse imobile cu destinație deosebită.

Prețul ridicat la import al acestor produse, de circa 50 lei valută/kg, a limitat utilizarea lor curentă, fiind indicate din acest motiv numai pentru protecția obiectivelor cu caracter special.

Preocupările noastre în această direcție au fost încununate de succes, reușind ca, în colaborare cu Centrul de cercetări pentru materiale de protecție din M.I.Ch., să se obțină, industrial, produsul termospumant românesc, la un preț de 35 lei/kg, realizîndu-se în acest fel importante economii de valută.

În ultimul timp, colectivul nostru de cercetări a studiat noi produse generatoare de spumă cu mare înfoiere și utilajele necesare pentru folosirea acesteia la stingerea incendiilor.

Tema de cercetare a fost finalizată prin proiectarea și realizarea unor generatoare de spumă, cu coeficient mare de înfoiere, cu acționare electrică.

Realizarea acestor generatoare a permis și selecționarea dintr-o gamă mai largă a două produse spumante, adecvate regimului aerodinamic de funcționare a generatoarelor.

Produsele spumante au fost preparate din detergenți biodegradabili, pe bază de alcooli grași sulfonați și etoxilați cu etilenă oxid, operații chimice ce le conferă acestora o tensiune superficială scăzută, stabilitate și un coeficient de înfoiere cuprins între 300—500.

Soluțiilor spumante li s-au adăugat 6% aditivi, cu scopul de a se mări aderența, stabilitatea și viscozitatea în faza de spumare, în vederea optimizării producerii spumei pe țesătura dispersoare a generatorului.

Parametrii funcţionali obţinuţi pe prototipul generator de spumă în laborator, precum şi verificarea teoriei privind formarea spumei mecanice pe ţesături textile, au stat la baza proiectării şi realizării unui motogenerator conceput a acţiona în condiţii de intervenţie la incendii.

Motogeneratorul montat pe şasiul motopompei I.M.B. este compus dintr-un ventilator axial cu palete, capabil să dezvolte presiunea de 50—60 mm apă la 3000 rot/min şi un motor cu explozie, în doi timpi.

Alimentarea cu apă se face printr-o conductă de 2 ţoli, prevăzută cu un racord tip C, manometru, robinet cu închidere, cu ejector de 200 l/min, motogeneratorul avînd un rezervor propriu de 150 l/lichid spumant, fixat sub ventilator.

Generatoarele sînt prevăzute pentru funcţionarea cu spumant lichid, formarea amestecului de apă cu spumant avînd loc prin dozarea în camerele ejectorului.

Cu utilajele realizate au fost efectuate experimentări complexe la poligonul Boldeşti-Prahova, verificîndu-se caracteristicile funcţionale ale agregatelor şi ale produselor spumante, precum şi încercări de stingere a incendiilor produse prin arderea unor deşeuri de materiale plastice, cauciuc etc.

Rezultatele experimentale obţinute au permis omologarea acestor prototipuri, în scopul introducerii lor în fabricaţie de serie, aparate cu care vor fi dotate unele unităţi din principalele centre industriale din ţară.

Pe linia perfecţionării continue a generatoarelor de spumă cu coeficient mare de înfoiere, în sensul conferirii unei autonomii în funcţionare, în prezent s-a realizat un prototip de generator de spumă, portabil, la care ventilatorul de aer să fie acţionat cu o turbină de apă, alimentată la presiunea de 6 atm. de pompele existente pe maşinile de intervenţie.

Condiţiile deosebit de grele existente la unele incendii, precum şi necesitatea tactică de pătrundere şi trecere prin focarul incendiului, au impus realizarea unor costume aluminizate, cu ajutorul cărora să se asigure protecţia servanţilor în condiţiile existenţei unui mediu cu temperaturi de 800 pînă la 1 100°C.

În condiţiile intervenţiei la incendii, trebuie să se asigure securitatea militarilor, un timp limitat, la temperaturi ridicate, la solicitări calorice complexe, ce presupun contactul cu curenţii fierbinţi de aer, cu fluxul caloric radiat, precum şi cu suprafeţele metalice supraîncălzite.

Din punct de vedere al solicitărilor termice la care sînt supuşi servanţii, operaţiile efectuate în condiţiile unui incendiu real pot fi împărţite în două categorii principale, şi anume:

— *Operaţii de apropiere.* Se presupune efectuarea unor operaţii la distanţă de cîţiva metri de frontul de radiaţie al flăcărilor, treceri prin culoare largi, delimitate de flăcări, operaţii de stingere, cu durata de la 10 min. pînă la 2—3 ore.

— *Operaţii de pătrundere.* În această categorie intră intervenţiile cu durata de expunere ce nu pot depăşi 2 min, în special pentru salvări de oameni şi bunuri, precum şi pentru operaţii speciale de stingere, pătrunderea prin culoare în care radiaţia calorică şi contactul cu flăcările sînt intense, repetate şi, practic, inevitabile.

Asigurarea protecţiei anticalorice se bazează pe considerente de transfer caloric prin radiaţie, conducţie şi convecţie.

Rezolvarea practică a problemelor complexe, ridicate în cadrul acestei teme de cercetare, s-a axat pe folosirea unei ţesături textile cu proprietăţi cît mai bune din punct de vedere al rezistenţei la temperaturi ridicate.

Pe măsura ridicării calităţilor termoizolante ale costumelor de protecţie prin folosirea ţesăturilor rezistente la acţiunea căldurii şi a straturilor metalice, caloric reflectorizante, s-au obţinut protecţii deosebit de eficiente.

Ţesăturile de azbest au greutăţi specifice relativ mari, de la 500—1200 g/m^2 iar datorită conţinutului de fibre celulozice, ce ating în unele situaţii 20 procente, rezistenţa la temperaturi ridicate este diminuată de la 800° la circa 400°C.

Ţesăturile de sticlă sînt caracterizate printr-o rezistenţă mică la temperaturi ridicate (circa 500°C), dar au greutăţi specifice considerabil mai mici, şi anume de 100—500 g/m^2. Lipsa de inerţie la încălzire, precum şi grosimea redusă a ţesăturii conferă acestora o rezistenţă şi efect izolator mai reduse decît cele prezentate de ţesăturile de azbest. Practicarea aluminizării pe această ţesătură necesită o tehnologie mai greoaie, acesta fiind şi motivul ce limitează utilizarea ţesăturilor de sticlă în realizarea costumelor de protecţie aluminizate.

Totodată, trebuie subliniat faptul că pentru intervenţii în zone mai depărtate de focar, cu temperaturi sub 500°C, se pot folosi costume de protecţie aluminizate din ţesături din fibre vegetale sau artificiale, cu o contextură adecvată asigurării aderenţei stratului de metalizare. Aceste soluţii, utilizate în străinătate, permit reducerea accentuată a greutăţii costumelor de protecţie şi asigurarea unor performanţe ridicate în ceea ce priveşte purtabilitatea, rezistenţa la flexiuni repetate şi uzură prin frecare.

În rezolvarea temei de cercetare, Centrul de cercetări s-a orientat spre utilizarea ţesăturilor aluminizate din fibre de azbest şi fibre de sticlă, pentru realizarea costumelor de apropiere şi pătrundere în zona focarului de incendiu.

Costumul de apropiere, realizat cu ţesături din fibre de sticlă, prezintă următoarele avantaje: bună rezistenţă la foc, eficacitate termoizolantă corespunzătoare, asigurată prin folosirea căşerării cu folie de aluminiu şi prin proprietăţile termoreflectorizante ale ţesăturii de sticlă, precum şi greutate mai mică cu circa 30—40% faţă de costumele de azbest, din dotare.

În faza de prototip au fost realizate mai multe costume, unele de tip uşor, destinate unor condiţii de exploatare similare costumelor de azbest din dotare şi unul special, pentru condiţiile de incendiu care reclamă apropierea de focar.

Din punct de vedere al preţului de cost, costumele aluminizate se situează la valori convenabile şi anume 1200 lei bucata, deci comparabil cu preţul costumelor de protecţie din azbest.

Soluţia aleasă oferă posibilitatea confecţionării costumului numai din materiale produse în ţară, prin

trecerea în acest cincinal la producția țesăturii din fibre de sticlă.

În baza planului tematic, s-a procedat la verificarea caracteristicilor de protecție oferite de costum în condiții de incendiu, verificări efectuate la poligonul Boldești-Prahova.

Experimentările efectuate au permis confecționarea unor costume îmbunătățite atît în ceea ce privește modelul, cît și structura și așezarea țesăturilor componente.

Ca urmare a documentației stabilite, s-a elaborat procedeul de cășerare cu folii de aluminiu și a țesăturilor de azbest realizate din fir subțire și țesute după o nouă tehnologie.

În baza cercetărilor efectuate în continuare, în colaborare cu Institutul de chimie macromoleculară „P. Poni" Iași, în viitor se prevede posibilitatea folosirii polimerilor termostabili pentru realizarea țesăturilor rezistente, aceasta fiind soluția cea mai bună pentru confecționarea unor costume moderne de protecție împotriva temperaturilor.

ICENERG, în colaborare cu Centrul de cercetări pentru prevenirea și stingerea incendiilor, a cercetat introducerea unor noi tipuri de cabluri avînd o rezistență mărită la foc, utilizarea straturilor termospumante pentru limitarea propagării flăcărilor de-a lungul cablurilor, experimentarea unor instalații de stingere cu duze speciale pentru pulverizarea apei, precum și verificarea spumei cu coeficient mare de înfoiere la stingerea incendiilor de cabluri. De asemenea, s-a continuat experimentarea elementelor de avertizare a incendiilor tip K.J.-1 importate din U.R.S.S., elaborîndu-se instrucțiunile de întrebuințare, montare și exploatare a acestora raportate la condițiile obiectivelor noastre.

Concluziile desprinse pe baza experimentărilor sînt destinate optimizării măsurilor de pază contra incendiilor atît în activitatea de proiectare, cît și în cea de exploatare.

Ca urmare a experimentărilor efectuate, s-au obținut următoarele rezultate:

— omologarea unui nou tip de cablu cu caracteristici îmbunătățite sub aspectul comportării la foc;

— avizarea metodei de încercare a comportării la foc a cablurilor cu izolație de policlorură de vinil, pozate în canale de cabluri;

— introducerea în fabricație a unui dispozitiv pulverizator de apă, superior celui utilizat în prezent atît sub aspectul eficacității la stingerea incendiilor, cît și sub aspectul siguranței în exploatare;

— verificarea experimentală, cu rezultate bune, a stingerii incendiilor de cabluri, utilizînd spumă cu coeficient mare de înfoiere, produsă cu spumanți fabricați în țară.

Institutul de cercetări în construcții și economia construcțiilor, în colaborare cu specialiștii noștri, a încercat la cuptorul orizontal, următoarele elemente de construcție:

— luminator tip IPCT;

— acoperiș ușor cu pane de beton, termoizolație de vată minerală și învelitoare de azbociment ondulat;

— acoperiș ușor cu pane metalice, termoizolație tip SILLAN și învelitoare din tablă curată;

— acoperiș ușor cu izolație din polistiren;

— acoperiș ușor cu pane din beton armat precomprimat, termoizolație tip SILLAN și învelitoare din azbociment ondulat.

În program au fost incluse soluții constructive mai eficiente pentru tipizare, care folosesc materiale noi cu efecte economice favorabile.

Pentru prima oară în țară a fost efectuată și încercarea de rezistență la foc a unor elemente din beton armat precomprimat și a unor elemente de construcții cu structură metalică.

Se cunoaște că din lipsa unor încercări experimentale, limita de rezistență la foc a elementelor de construcții metalice se consideră în calcule egală cu 15 min. Experimentările efectuate au arătat însă că elementele de construcție metalice au avut o comportare mult mai bună, depășind valorile utilizate în proiectare. Ele constituie începutul unei serii noi de încercări pe elemente de construcție metalice, care se vor executa cu scopul de a se obține date cu privire la rezistența efectivă a acestora și de a găsi principii de proiectare rațională a structurilor metalice, în vederea asigurării unei bune comportări în caz de incendiu.

Totodată, se va trece la studiul sistematic al metodelor moderne de protecție a construcțiilor metalice, în vederea asimilării în producție a celor mai eficiente procedee.

În cadrul acestei teme de cercetare s-a realizat construcția cuptorului vertical pentru încercarea elementelor de construcții, în prezent executîndu-se amenajările termotehnice și instalațiile de măsură, control și automatizare.

Pentru dezvoltarea domeniului de încercări, a fost întocmit și avizat studiul de realizare a unui turn de încercări pentru studierea propagării incendiilor pe fațada și prin goluri interioare la clădiri.

A fost elaborat, de asemenea, un studiu teoretic privind transmiterea căldurii în beton, în regim nestaționar și a fost pus în funcțiune cuptorul de încercare a panourilor cu dimensiuni reduse.

Toate aceste lucrări vor permite ca în viitor să se realizeze un studiu mai complex al comportării la foc a construcțiilor, furnizîndu-se date științifice și măsuri de prevenire a incendiilor, măsuri care urmează să fie introduse în normativele și standardele de specialitate.

În anul 1972, a fost dată în folosință la INCERC noua hală de încercare la foc a materialelor și elementelor de construcție, obiectiv al cercetării științifice, unic în țară conceput ca urmare a îndelungatelor schimburi de păreri cu specialiștii din acest domeniu, din țară și străinătate.

În afara acestor preocupări, colectivul Centrului de cercetări, în ultimii doi ani, în colaborare cu Centrul de cercetări din cadrul Centralei industriale de săpunuri și detergenți, au pus la punct o nouă tehnologie de fabricație a spumogenului, la Fabrica chimică Mărășești, folosind ca materie primă de bază deșeuri de piele și pene. Această realizare importantă permite mărirea capacităților de producție existente la nivelul necesarului, cunoscut fiind faptul că baza de materii prime clasice — coarnele și copitele de animale — se pot obține în cantități din ce în ce mai reduse.

Reducîndu-se prețul de cost al produsului, aplicarea industrială a acestui nou procedeu, care a început în acest an, duce, totodată, la importante economii.

În cadrul preocupărilor de perspectivă, cercetarea științifică în paza contra incendiilor, în perioada următoare, va aborda și alte tematici importante, în vederea realizării unor noi mașini, instalații, accesorii și produse destinate prevenirii și stingerii incendiilor. Planurile de perspectivă întocmite pe baza propunerilor grupurilor județene și a secțiilor și serviciilor din comandament prevăd sarcini deosebit de importante în această direcție.

În afara temelor de cercetare în baza legislației în vigoare vor fi abordate, cu concursul unor institute departamentale, teme importante de prevenire și stingere în unele ramuri economice deosebit de periculoase, ca: petrol, chimie și petrochimie, materiale de construcții, centrale electrice etc.

Atingerea acestor obiective implică antrenarea pe o scară mai largă a forțelor de cercetare din institute și laboratoare, astfel încît, să se dea răspuns la multiplele probleme care se cer a fi rezolvate.

Din acest punct de vedere, sarcini deosebite revin și grupurilor județene de pompieri, care, prin unitățile de cercetare teritoriale, pot să-și aducă o importantă contribuție în rezolvarea unor probleme specifice, în special de prevenire a incendiilor în obiectivele industriale ale economiei naționale.

Pentru obținerea unor rezultate cît mai bune în această activitate importantă, vor fi întreprinse și unele măsuri pentru dezvoltarea bazei materiale a cercetării, prin înființarea laboratoarelor de termotehnică și hidraulică în cadrul Centrului de cercetări pentru prevenirea și stingerea incendiilor.

În sfîrșit, pentru finalizarea într-un timp cît mai scurt a rezultatelor obținute, se vor întreprinde măsuri pentru activizarea ministerelor economice, în vederea asimilării cît mai urgente a noilor metode care au dat bune rezultate.

* * *

RECENZIE

Annual Reports on Analytical Atomic Spectroscopy Vol. 1 (Comunicări anuale asupra spectroscopiei atomice analitice), 1971, Ed. The Society for Analytical Chemistry, 1972.

Spectroscopia atomică este metoda de analiză căreia i se consacră cel mai mare număr de comunicări științifice anual. Miile de articole publicate în fiecare an fac foarte dificilă, sau chiar imposibilă, misiunea chimistului analist de a ține pasul cu tot ceea ce este nou. Dificultățile se datoresc și faptului că cele trei ramuri ale spectroscopiei atomice (emisia, absorbția și fluorescența) nu pot fi urmărite independent una de cealaltă. Ele se întrepătrund și ca atare chimistul trebuie să fie familiarizat cu toate cele trei tehnici. Chiar presupunînd că individul interesat este în posesia tuturor articolelor publicate într-un an, el nu este capabil să le parcurgă, și aceasta datorită faptului că acesta ar însemna ca să nu facă altceva tot timpul decît să se documenteze.

În această ordine de idei este deosebit de binevenită inițiativa Societății de Chimie Analitică din Marea Britanie, care începînd cu primăvara anului 1972 publică anual cîte o carte ce concentrează în paginile ei toate realizările anului precedent. Comitetul de redacție al acestor publicații este format din specialiști de renume în spectroscopia atomică, ceea ce este garanția unei concepții moderne asupra subiectelor tratate.

Cartea se compune din două părți. Prima parte are 7 capitole ce se ocupă pe rînd de: surse de lumină, surse de excitare și sisteme de atomizare, optica sistemelor spectrale, sisteme de detecție, instrumente complecte (acest capitol cuprinde și o descriere a tuturor aparatelor spectrale de pe piața mondială), și în sfîrșit echipamente auxiliare.

Partea a doua a cărții ce descrie noutățile în domeniul metodologiei are două capitole. Primul dintre acestea se ocupă cu pregătirea probelor în vederea analizei și cu tehnicile de măsurare. Capitolul doi se ocupă de aplicațiile practice ale tehnicii de spectroscopie atomică. Cele opt subcapitole tratează pe rînd analiza metalelor; petrolului și a produselor petroliere; materiale refractare, oxizi metalici, ceramică, zgură și ciment; a materialelor biologice; a mineralelor; solulilor și produselor agricole și, în sfîrșit, se discută chimicalele folosite în spectroscopia atomică.

În cele 204 de pagini ale cărții găsim 1092 trimiteri bibliografice care sînt date la sfîrșitul cărții. Deosebit de important este faptul că este dată și adresa autorilor, astfel că acei ce doresc să obțină extrase dintr-un anumit articol o pot face ușor avînd la îndemînă adresa. Această excepțională carte este complectată de indexul autorilor de la sfîrșitul cărții.

Considerăm că această carte este foarte utilă și chiar indispensabilă acelor cercetători care doresc să creeze ceva nou și în acest scop doresc să fie la curent cu tot ceea ce este mai nou în specialitatea lor.

FAZAKAS JÁNOS

Separarea Zn^{2+} de Co^{2+} pe schimbători de ioni AT-1 (sintetizaţi în ţară)

Continuînd studiile de separare şi concentrare a cantităţilor mici de elemente [2—5] autorii s-au orientat şi asupra posibilităţilor ce le oferă schimbul ionic.

În prezenta lucrare s-a urmărit posibilitatea separării Zn^{2+} de Co^{2+}, pe anioniţi româneşti în soluţie de HCl 2N, în proporţia în care aceştia se găsesc în sol şi în plante.

Ca metode de separare a unor microelemente din sol, plante şi alte materiale au fost folosite în lucrările anterioare [2—5] fie extracţia lichid-lichid a ditizonaţilor la pH=9 în cloroform, fie microelectroliza, iar pentru dozare au fost folosite metoda colorimetrică şi metoda polarografică. Avantajul metodei polarografice la determinarea microelementelor constă în aceea că pe aceeaşi probă în tampon amoniacal se pot determina bine Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} + Zn^{2+}. Singurul dezavantaj este că undele polarografice ale Co^{2+} şi Zn^{2+} se suprapun, deci, se poate determina numai suma lor. De aici rezultă, necesitatea separării zincului de cobalt.

În acest scop s-a studiat posibilitatea utilizării metodei cromatografice cu schimbători de ioni, folosind răşini sintetizate în ţară.

Separările cu schimbători de ioni au căpătat în ultimul timp o amploare din ce în ce mai largă în domeniul analizelor cantităţilor mici de elemente, în special, a celor cu proprietăţi asemănătoare.

Bazat pe proprietatea unor elemente de a forma combinaţii complexe, mai mult sau mai puţin stabile s-au fixat condiţiile optime de separare pentru cazul acesta, şi anume în HCl 2N, Zn^{2+} formează un clorocomplex de forma $[ZnCl_3]^-$, suficient de stabil, pentru a-l putea separa de cobalt, care în aceste condiţii nu complexează. Astfel Co^{2+} poate fi separat direct prin eluarea lui din coloană cu HCl 2N, în timp ce Zn^{2+} (reţinut sub formă de complex) se elueză după aceea cu apă.

Pentru a ilustra complexitatea sistemului în care s-a lucrat, în tabela 1 sînt date cîteva elemente componente ale solului după V i n o g r a d o v [1], iar în tabela 2 sînt date cîteva microelemente din sol şi plante cu a căror separare s-au ocupat autorii.

Separarea Zn^{2+} de Co^{2+} s-a urmărit în prezenţă de Cu^{2+}, Cd^{2+} Ni^{2+}, deci după îndepărtarea ionilor Fe^{3+}, Al^{3+}, Mn^{2+}.

Tabela 1

PROCENTUL UNOR COMPONENŢI DIN SOL DUPĂ V I N O G R A D O V [1]

SiO_2	Al	Fe	Mn	Zn
33	7,1	3,8	$8 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ni	Cu	Co	Mo	Cd
$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Tabela 2

Microelemente	Zn	Ni	Cu	Co	Cd
Sol	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Plante	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}

Partea experimentală

5 ml soluţie în acid clorhidric 2N de Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} avînd concentraţia indicată în tabela 2, se trec prin coloană peste răşina anionică (forma Cl), cu o viteză de 30 picături pe min, după ce în prealabil s-au trecut prin coloană 10 ml soluţie HCl 2N.

Se eluează Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} cu HCl 2N (în flacon de 25 ml), iar apoi Zn^{2+} cu apă. Eluarea cantitativă s-a controlat atît pentru Zn^{2+} cît şi pentru Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}.

După trecerea soluţiei prin coloană se poate determina cobaltul polarografic alături de celelalte elemente (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}) şi din suma Co^{2+} + Zn^{2+} neseparate (tabela 3) se calculează zincul sau se determină Zn^{2+} direct polarografic după eluarea cu apă. În cazul cînd se determină numai Co^{2+}, iar zincul se calculează prin diferenţă între suma (Zn^{2+} + Co^{2+}) şi Co^{2+}, este mai comod să se introducă cantitatea corespunzătoare de răşină într-un pahar, se adaugă soluţia de analizat şi după agitare timp de 2—4 min, se dozează Co^{2+} luînd o parte alicotă din soluţie (de exemplu 0,5 ml pentru cazul dozării polarografice la un volum de 6 ml tampon amoniacal). În tabela 3 sînt prezentate rezultatele obţinute pentru cazul cînd s-a studiat fixarea zincului individual, sub formă de $[ZnCl_3]^-$ şi separarea Zn^{2+} de Co^{2+} (acesta fiind în diferite concentraţii) în prezenţa Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}.

Se observă din tabelă că prezenţa Co^{2+} chiar în concentraţii mai mari nu influenţează fixarea zincului pe răşină.

În continuare, s-a studiat eluarea zincului reţinut pe anionit din soluţii de diferite concentraţii (în absenţa altor ioni). În figura 1 sînt redate curbele de eluare.

Se vede că forma curbelor pentru diferite concentraţii se păstrează, iar rezultatele obţinute sînt reproductibile (fig. 1).

Tabela 3

SEPARAREA Zn^{2+} DE Co^{2+}, ALĂTURI DE Cu^{2+}, Ni^{2+} ŞI Cd^{2+} PE ANIONIT AT-1

Cantitatea luată în lucru μg/ml în soluție inițială					Cantitatea de zinc dozată rap. la soluție inițială μg/ml	Eroare %
Zn	Co	Cu	Ni	Cd	Zn	
4,8	—	—	—	—	4,70	—4,20%
4,8	1,2	2	4	0,1	4,70	—4,20
4,8	12	2	4	0,1	4,60	—4,30
4,8	120	2	4	0,1	4,65	—4,33

O altă problemă studiată şi care este încă în curs de cercetare, a fost posibilitatea concentrării elementelor în sisteme complexe pe schimbători de ioni care se găsesc în cantităţi de 10—100 ori mai mici decît în soluri.

În acest caz s-au obţinut rezultate satisfăcătoare folosind trecerea soluţiei peste o coloană ce conţine răşina respectivă, însă durata unei determinări este mare, aproximativ 8 ore pentru concentrarea a 3000 ml soluţie (la o viteză de trecere de 30 picături/min).

Din încercările anterioare s-a constatat că este posibilă trecerea soluţiei şi cu o viteză de 60 picături/min reducîndu-se astfel timpul la jumătate. De asemenea se poate folosi concomitent cu trecerea pe răşină şi concentrarea soluţiei pe baie de apă.

S-a verificat de asemenea stabilitatea cloro-complexului de zinc prin metoda cu schimbători de ioni.

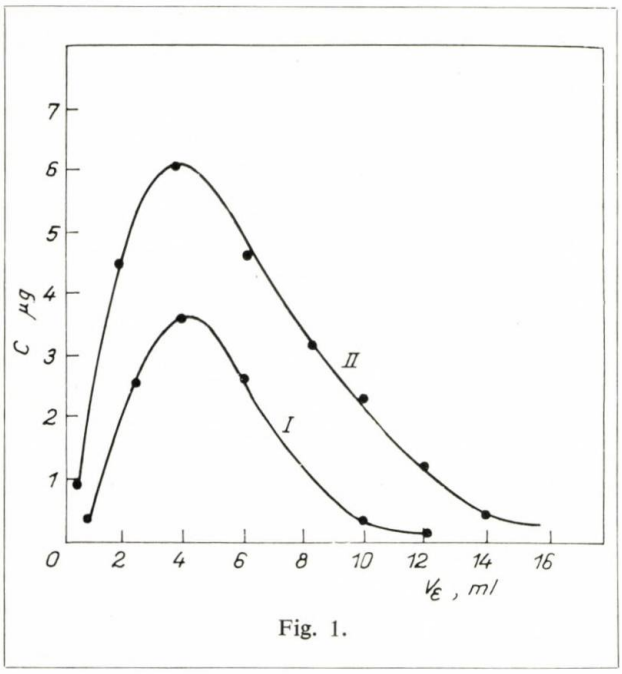


Fig. 1.

I — 2,4 μg Zn^{2+}/ml; II — 4,8 μg Zn^{2+}/ml;
V_t — viteza de trecere 0,8 ml/min;
V_E — volumul eluentului, ml;
t_E — 20′ timpul total de eluare.

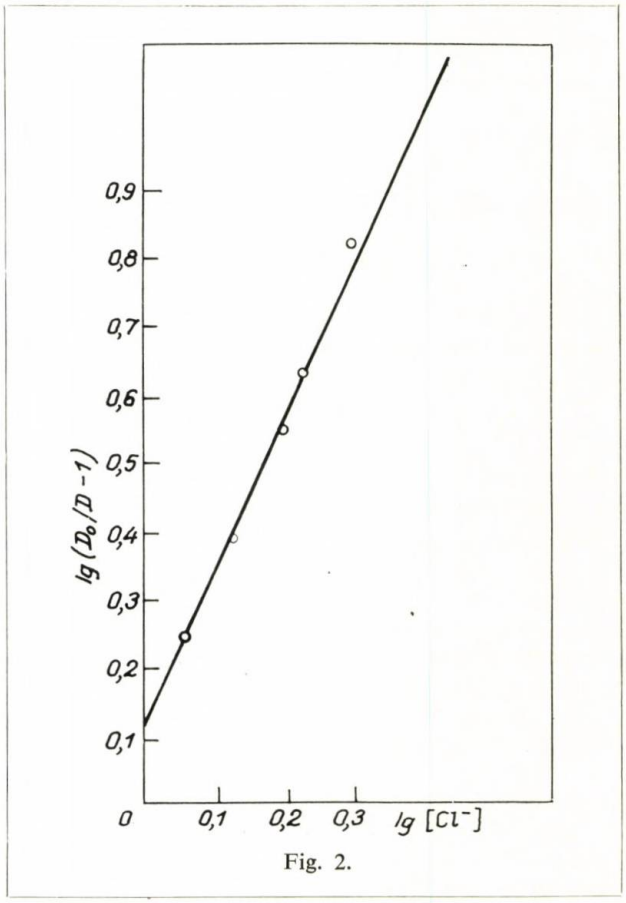


Fig. 2.

În HCl 1N jumătate din cantitatea de zinc este complexată, în HCl 2 N 98%, iar începînd cu HCl 3 N începe să complexeze şi cobaltul.

Din datele experimentale obţinute, folosind metoda grafică a lui S c h u b e r t [7] (fig. 2 şi tabela 4) rezultă o valoare a constantei de stabilitate $K = 1{,}6$ iar prin calcul s-a găsit $K = 1{,}4$ corespunzînd datelor puţine găsite în literatură în legătură cu acest complex [9].

Tabela 4

Concentraţia soluţiei	$lg\left(\frac{D}{D_0}-1\right)$	lg $[Cl^-]$	% Zn complexat
1 N	0,120	0	50
1,5 N	0,567	0,208	90
2 N	0,855	0,301	98

Principiul metodei grafice a lui S c h u b e r t [7] constă în faptul că la echilibru, în soluţii destul de diluate, cantitatea de cation fixată de o cantitate de răşină este proporţională cu concentraţia cationilor liberi din soluţie, atît în absenţa, cît şi în prezenţa complexanţilor.

Constanta de formare a complexului se poate calcula determinînd coeficientul de distribuţie a formatorului de complex la mai multe concentraţii ale complexantului şi în absenţa acestuia.

Pentru simplificare, concentraţia cationilor se alege atît de mică, încît să fie neglijabilă faţă de cea a complexantului.

Tabela 5

Nr. determinări	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X_i	91,0	89,0	90,0	90,0	88,5	90,0	90,0	90,2	90,0	90,1
$\overline{X}_{n-1} - X_i$	—0,7	1,3	0,3	0,3	1,8	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2
$(\overline{X}_{n-1} - X_i)^2$	0,49	1,69	0,09	0,09	3,24	0,09	0,09	0,01	0,09	0,04
$(\overline{X}_{n-1} - X_i)^2$	6,64									

$\overline{X}_{n-1} = 90,3$; $X_d = 89,5$; $t = 1,6$; $s = 0,912$

Dacă se consideră echilibrul între ionul metalic M și complexantul A, $M + nA \rightleftarrows MA_n$, constanta de formare a complexului MA, notată K_f (K) este dată de expresia:

$$K_f = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n}$$

în cazul acesta:

$$M = Zn^{2+},$$

$$A = HCl,$$

$$[MA_n] = [ZnCl_3]^-$$

Deoarece $[M]$ și $[MR]$ (R—rășină) sînt concentrațiile molare la echilibru ale ionului metalic rămas liber în soluție, respectiv fixat pe rășină, coeficientul de distribuție în absența complexantului este:

$$D_o = \frac{[MR]}{[M]}, \text{ iar în prezența complexantului:}$$

$$D_o = \frac{[MR]}{[M] + [MA_n]}$$

Din ultimele două relații se deduce:

$$[M] = \frac{[MR]}{D_o} \text{ și } [MA_n] = \frac{[MR]}{D} - \frac{[MR]}{D_o}$$

Introducînd aceste relații în ecuația constantei de formare K_f, aceasta devine:

$$K_f = \frac{\frac{D_o}{D} - 1}{[A]^n}$$

și logaritmînd relația se obține:

$$\lg\left(\frac{D_o}{D} - 1\right) = n \lg A + \lg K_f$$

Reprezentînd grafic (fig. 2) $\lg\left(\frac{D_o}{D} - 1\right)$ în funcție de $\log A$, din panta dreptei se poate determina numărul de liganzi, iar din ordonată la origine, valoarea logaritmului constantei de formare.

Reactivi și aparatura folosită

Pentru separare s-au folosit schimbători de ioni Victoria AT—1 și Victoria CS-3. Capacitatea de schimb C_s determinată în condițiile noastre de lucru este de 90 mg Zn^{2+}/g rășină uscată.

Dozările cantitative ale zincului s-au efectuat polarografic în tampon amoniacal folosind sulfit pentru îndepărtarea oxigenului, volumul soluției fiind de 6 ml. Înregistrările s-au efectuat la un polarograf LP — 60.

Prelucrarea statistică a rezultatelor

Pentru prelucrarea statistică a rezultatelor s-au aplicat criteriile Student și Chauvenet [10, 11] pentru eliminarea valorilor presupuse dubioase.

S-au luat în calcul rezultatele din tabela 4 corespunzătoare unei concentrații 2N HCl. (În tabela respectivă s-au trecut numai mediile determinărilor).

Mărimile calculate în cazul folosirii criteriului Student sînt redate în tabela 5.

Din anexa 5 [12] se găsește pentru probabilitatea $P = 90\%$ valoarea lui t, și anume $t = 1,895$.

Întrucît $t < t_p$ valoarea considerată dubioasă se poate lua în calcul.

În aplicarea criteriului Chauvenet s-au obținut rezultatele redate în tabela 6.

Tabela 6

Nr. determinări	x_i	$X_i = \overline{X} - X_i$	x_i^2	Observații
1	91,0	—1,12	1,2544	$s = \frac{x_i^2}{n-1} = 0,6709$
2	89,0	0,88	0,7744	
3	90,0	—0,12	0,0144	$p = 0,6745 \cdot s = 0,4525$
4	90,0	—0,12	0,0144	$h = \frac{1}{s^2} = 1,057$
5	88,5	1,38	1,9044	
6	90,0	—0,12	0,0144	
7	90,0	—0,12	0,0144	
8	90,2	—0,32	0,1024	
9	90,0	—0,12	0,0144	
10	90,1	—0,22	0,0484	

$\overline{X} = 89,90$ $x_i = 0$

Tabela 7

Nr. determinări	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
X_i	91,0	89,0	90,0	90,0	88,5	90,0	90,0	90,0	90,0	90,1
$\overline{X} - X_i$	—1,1	0,9	—0,1	—0,1	1,4	—0,1	—0,3	—0,3	—0,1	—0,2
$(\overline{X} - X_i)^2$	1,21	0,81	0,01	0,01	1,96	0,01	0,09	0,09	0,01	0,04

$\overline{X} = 89{,}90$; $s^2 = 0{,}471$; $s = 0{,}686$; $s_{\overline{X}} = 0{,}227$

Cu ajutorul aceloraşi criterii s-a făcut eliminarea valorilor presupuse nesigure şi pentru rezultatele din tabela 3. Întrucît se folosesc aceleaşi mărimi nu mai sînt redate aceste calcule.

De asemenea, atît pentru rezultatele din tabela 3 cît şi 4 s-au calculat dispersia de selecţie s^2, eroarea medie pătratică a unei determinări s şi eroarea medie pătratică a mediei de selecţie $s_{\overline{X}}$.

În tabela 7 sînt redate rezultatele obţinute pentru valorile din tabela 4.

Bibliografie

1. Vinogradov, Agrohimiceskie metodi isledovania pociv. II, Moscova, Izd. Acad. Nauk SSSR, 1954.
2. Duca, Al., Stănescu, D., St. şi cercet. St. Chimie, **8**, 1957, p. 75.
3. Duca, Al., Bednar, V., Bul. Univ. Babeş-Bolyai, Studia, **3**, 1958, p. 133.
4. Duca, Al., Calu, N., Bul. Univ. Babeş-Bolyai, Studia, **3**, 1958, p. 145.
5. Nemeş, M., Duca, Al., Bilaus, C., Stănescu, D. Roczinki Gleboz Bleboznswaze, Warzawa, T. x. z. 1, 1961, p. 279.
6. Blaedel, W. J., Christensen, E. L., Anal. Chem., **39**, 1967, p. 1 262.
7. Schubert, J. J. Physic Colloid Chem. **52**, 1948, p. 340.
8. Sillén, L. G., Liljeqvist, B., Svensk Kem. Tidskr., **56**, 1944, p. 85, după C.A. **40**, 1946, p. 4 588.
9. Jazimirski, K. B., Wassiljew, W. P., Instabiliätskonstanten von Komplexverbindungen, Berlin 1963, p. 72.
10. Liteanu, C., Gocan, S. Studia Univ. Babeş-Bolyai ser. chim. fas. **2**, 1969 p. 29.
11. Glück, A. Metode matematice în industria chimică. Ed. tehnică Bucureşti, 1971.
12. Tiron, M., Teoria erorilor de măsurare şi metoda celor mai mici pătrate. Ed. tehnică, Bucureşti 1972.

L. Daradics

Determinarea alchilfosfaţilor şi alchilpolietoxifosfaţilor prin titrare cu substanţe cationactive folosind ca mediu de reacţie două faze, apă — cloroform

La determinarea acestor substanţe trebuie avut în vedere, că la produsele tehnice de acest gen nu este exclusă prezenţa di- şi triesterilor.

Pentru separarea mono-, di-, şi trialchilfosfaţilor respectiv mono-, di-, şi trialchil- polietoxi-fosfaţilor se foloseşte procedeul cu trei coloane de schimbători de ioni [1].

În literatura de specialitate sînt descrise diverse tipuri de dozări cu rezultate mai mult sau mai puţin exacte.

Astfel, pentru determinarea dioctilfosfatului de sodiu „Carbide and Carbon Chemical Co." a folosit o metodă foarte laborioasă prin titrare cu acid percloric [2].

Cercetările, referitoare la posibilitatea de a determina mono- şi dialchilfosfaţii prin titrare în două faze [3, 4, 5] au arătat că substanţele mai sus amintite în mediul acid nu reacţionează cu substanţele cationactive. În mediul bazic această titrare este posibilă cu amestec de indicatori după Herring [3, 6] şi cu verde de bromcrezol după Milwidsky şi Holtzman [7].

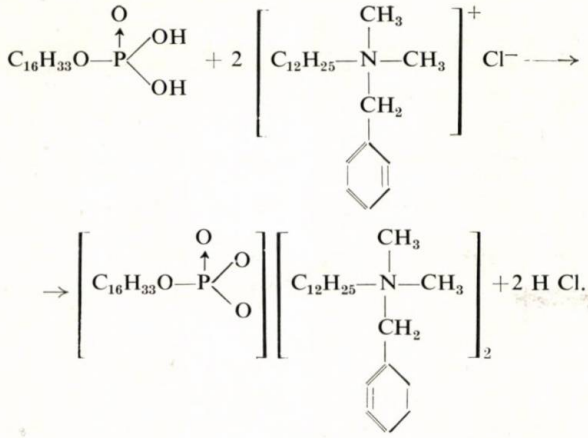
Deficienţa metodelor constă în observarea imprecisă a punctului de echivalenţă din cauza formării unor emulsii stabile.

Încercările făcute pentru precipitarea alchilfosfaţilor anionactivi cu *p*-toluidină în soluţie de acid sulfuric după Bock şi Reisinger [8] n-au dat rezultate aplicabile.

O altă posibilitate de a determina esterii primari constă în titrarea *alcalimetrică* bazată pe diferitele constante de disociere ale acidului fosforic [1].

În cele ce urmează se va prezenta o metodă de determinare a mono- şi dialchil fosfaţilor prin titrare în două faze cu substanţe cationactive.

Mono- şi dialchilfosfaţii se titrează cu substanţele cationactive in mediul cloroform — apă, în prezenţa indicatorului de timolftaleină, la *p*H alcalin.



În cazul dialchilfosfaților stoichiometria reacției este mol la mol. Timolftaleina este o substanță anionactivă însă cu un caracter anionic mai slab decît alchilfosfatul. Din această cauză pînă la punctul de echivalență substanța cationactivă va reacționa numai cu alchilfosfatul. Imediat după punctul de echivalență excesul de reactiv cationic reacționează cu timolftaleina formînd un complex albastru solubil în stratul cloroformic. Astfel la punctul de echivalență și stratul cloroformic se colorează în albastru.

Partea experimentală

Reactivii necesari

— Indicator de timolftaleină, soluție 0,1% în alcool etilic 60%;
— Cloroform p.a;
— Soluție de hidroxid de sodiu 5%;
— Laurilsulfat de sodiu p.a;
— Soluție cationactivă de clorură de laurilbenzildimetilamoniu 0,02 M. Se cîntăresc 6,59 g clorură de lauril-dimetilbenzilamoniu cu o precizie de 0,02 g, se dizolvă în apă distilată, se trece cantitativ într-un balon cotat de 1000 ml și se aduce la semn cu apă distilată.

Titrul soluției se determină prin referire la laurilsulfat de sodiu p.a. Se cîntărește în jur de 1 g laurilsulfat de sodiu cu precizia de 0,0002 g se dizolvă în balon cotat de 250 ml și se aduce cu apă distilată pînă la semn. Din această soluție se iau 10 ml într-o fiolă de titrare, se adaugă 15 ml soluție de cloroform, 1 ml soluție de indicator timolftaleină, se completează cu apă distilată pînă la 100 ml și se alcalinizează cu hidroxid de sodiu soluție 5% pînă la colorarea în albastru a stratului apos. Se titrează amestecînd bine după fiecare adăugare cu soluția de clorură de laurilbenzildimetilamoniu pînă la egalizarea nuanței albastre din cele două straturi, apos și cloroformic.

$$T = \frac{E_1 \cdot a \cdot 10}{E_2 \cdot V \cdot 250}$$

unde:

T este titrul soluției de clorură de laurilbenzildimetilamoniu, g/ml.
E_1 — 329,45 echivalentul clorurii de laurilbenzildimetilamoniu.
V — ml soluție cationactiv folosit la titrare.
a — masa de laurilsulfat de sodiu luată pentru analiză, g.
E_2 — 288 echivalentul laurilsulfatului de sodiu.

Modul de lucru

Se cîntărește din alchilfosfat o cantitate, cu o precizie de 0,0002 g care să corespundă la aproximativ 1 gr alchilfosfat 100% și se dizolvă în apă distilată. Se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml și se completează cu apă distilată pînă la semn. Se ia o cotă parte de 10 ml și se introduce într-o fiolă de titrare. Se adaugă 15 ml cloroform p.a. 1 ml soluție de indicatori timolftaleină, se completează cu apă distilată pînă la 100 ml și se alcalinizează cu hidroxid de sodiu soluție 5% pînă la colorarea în albastru a stratului apos. Se titrează cu soluția cationactivă pînă la egalizarea nuanței albastre din cele două straturi, apos și cloroformic.

Calcul

$$\% \; A \cdot F = \frac{n \cdot T \cdot E_3 \cdot 10}{a_1 \cdot 329{,}45} \cdot 100,$$

în cazul dialchilfosfatului și

$$\% \; A \cdot F = \frac{n \cdot T \cdot E_3 \cdot 10}{2a_2 \cdot 329{,}45} \cdot 100$$

în cazul monoalchilfosfatului.

unde:

n este ml soluție cationactivă folosită la titrare;
T — titrul soluției cationactive, g/ml;
E_3 — echivalentul alchilfosfatului;
a_1 — masa probei de dialchilfosfat luat pentru analiză, g;
a_2 — masa probei de monoalchilfosfați luată pentru analiză, g.

În cazul cînd avem un amestec de mono- și dialchilfosfați pentru calculul lui E_3 avem nevoie de următoarele date:

1. Partea nefosforilată a produsului (N.E.F.). Se determină cu ajutorul schimbătorilor de ioni [9].
2. Indice de aciditate a produsului acid I_{A_1}.
3. Indice de aciditate real a produsului acid recalculat prin scăderea N.E.F.

$$I_{A_2} = \frac{I_{A_1}}{100 - (\%\text{NEF})} \cdot 100$$

Din aceste date se calculează conținutul de monoester și diester a produsului.

$$\% \text{ monoester} = \frac{I_{A_2} - I_{A_{\text{diester}}}}{I_{A_{\text{monoester}}} - I_{A_{\text{diester}}}} \cdot 100$$

$$\% \text{ diester} = 100 - \% \text{ monoester}.$$

$$G_{\text{medie}} = \frac{(\% \text{ monoester} \times G_{\text{monoester}}) + (\% \text{ diester} \times G_{\text{diester}})}{100}$$

Tabela 1

Nr. crt.	Formula alchilfosfaților	Alchilfosfați (mono- și di-) pe baza sintezei, %	Monoalchil fosfat, %	Dialchilfosfat, %	E_3	Alchilfosfați (mono- și di-) pe baza analizei, %
1	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_3P(O)(OH)_2$ $(C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_3)_2P(O)OH$	76,93	55,0	45,0	398	77,53
2	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_3P(O)(OH)_2$ $(C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_3)_2P(O)OH$	69,80	60,7	39,3	371	71,26
3	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_3P(O)(OH)_2$ $(C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_3)_2P(O)OH$	62,28	57,3	42,7	386	61,82
4	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_3P(O)(OH)_2$ $(C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_3)_2P(O)OH$	71,36	54,8	45,2	384	70,87

unde:

G_{medie} este greutatea moleculară medie a amestecului de alchilfosfați.

$G_{monoester}$ — greutatea moleculară a monoesterului.

$G_{diester}$ — greutatea moleculară a diesterului.

r — Raport stoichiometric mediu între alchilfosfații (mono + diester) și substanța cationactivă.

$$r = \frac{(\%\ \text{monoester} \times 2) + (\%\ \text{diester} \times 1)}{100}$$

$$E_3 = \frac{G_{medie}}{r}$$

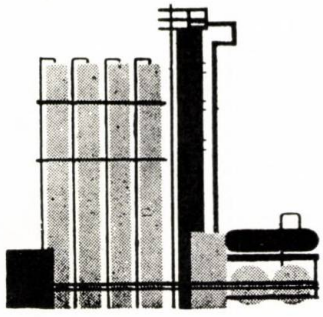
Rezultatele din tabela 1 ne arată, că procentele de alchilfosfați calculate pe baza sintezei sînt în concordanță bună cu cele găsite pe baza analizei.

Concluzii

Metoda permite determinarea mono- și dialchilfosfaților singuri sau în amestec, cu rezultate bune. În cazul unui amestec de mono- și dialchilfosfați în vederea calculării echivalentului amestecului de alchilfosfați metoda necesită cunoașterea N.E.F. și a indicelui de aciditate a produsului acid.

Bibliografie

1. König, H. Neuere Methoden zur Analyse von Tensiden, Springer. Verlag, 1971, p. 210.
2. Milton, I. R. Sistematic Analysis of Surface-Active Agents, Interscience Publishers, Inc., New-York, 1960, p. 232.
3. Herring, D. E. Lab. Pract. **11**, 1962, p. 113.
4. Reid, V. W., Longman, G. F. și Heinerth, E. Tenside, **4**, 1968, pag. 292—304.
5. Epton, S. R. Trans. Faraday Soc. **44**, 1948, p. 226.
6. Reid, V. W., Longman, G. F. și Heinerth, E. Tenside **5**, 1968, p. 90—96.
7. Milwidsky, B. M. și Holzman, S. Soap. Chem. Specialities **42**, nr. 5, 1966, p. 83—86 și 154—158.
8. Bock, R. și Reisinger, H. Z. Analyt. Chem. 241, 1968, p. 10—18.
9. Maurer E. și Daradics, L., Lucrările celei de a III-a Conferințe Naționale de Chimie Analitică. Vol. **IV**, 1971, p. 73.



K. Doering*

DOZAREA BARIULUI DIN STICLE PRIN TERMOMETRIE DIRECTĂ

În pofida gradului mare de certitudine pe care-l asigură, procedeele clasice de dozare gravimetrică şi volumetrică a bariului reprezintă dezavantajul unui consum mare de timp ceea ce le face mai puţin adecvate pentru analizele de serie uzinale. Controlul curent al conţinutului de bariu din sticlele baritice de-a lungul fluxului de producţie reclamă o metodă mai raţională de dozare. Procedeul de analiză termică directă, bazat pe variaţia entalpiei sistemului de reacţie, oferă o soluţie satisfăcătoare în acest sens [1,2].

Bazele teoretice ale metodei de dozare prin termometrie directă

Aproape toate reacţiile de dozare analitică în mediu apos sînt însoţite de o oarecare variaţie a etalpiei $\Delta_R H$. Cantitatea de energie ce participă la proces este proporţională cu cantitatea de reactanţi. Desfăşurarea reacţiei poate fi urmărită, practic, prin variaţia temperaturii care, în condiţii adiabatice, este, de asemenea, proporţională cu cantitatea de substanţă intrată în reacţie. Legătura dintre variaţia de temperatură, ΔT, şi cantitatea de substanţă ce intră în reacţie, C [Mol], poate fi exprimată în felul următor:

$$C = \frac{k}{\Delta_R H} \cdot \Delta T \qquad (1)$$

Constanta k din ecuaţia (1) reprezintă capacitatea calorică totală a sistemului şi însumează capacităţile calorice ale aparaturii şi soluţiilor de analizat şi de reactivi participante la proces. Dacă, asigurîndu-se condiţiile corespunzătoare de lucru, valoarea raportului $k / \Delta_R H$ rămîne constantă, atunci variaţia temperaturii se face liniar cu concentraţia. Coeficientul k se menţine constant dacă determinările se execută în aceeaşi aparatură, soluţiile de analizat se pregătesc în acelaşi fel, dacă se folosesc aceleaşi volume de soluţie de analizat şi se adaugă într-o singură porţie acelaşi exces de reactiv cu concentraţie dată. Adaosul într-o singură porţie a reactivului în exces asigură punerea imediată în libertate a întregei călduri de reacţie. Pentru a menţine $\Delta_R H$ la aceeaşi valoare este necesar să se asigure aceleaşi condiţii iniţiale de lucru şi să se atingă aceeaşi stare finală a sistemului după reacţie. În acest scop, pregătirea soluţiilor de analizat se face astfel încît să se atingă acelaşi nivel de tărie ionică, aciditate şi temperatură iniţială. În aceste condiţii ecuaţia (1) poare fi reformulată în felul următor:

$$C = \text{const} \cdot \Delta T \qquad (2)$$

Determinarea conţinutului probelor de analizat se face cu ajutorul unor curbe de calibrare ridicate cu ajutorul unor soluţii cu conţinut cunoscut de substanţe.

Termometria directă poate fi aplicată atît în cazul reacţiilor exoterme, cît şi în cazul reacţiilor endoterme. Important este ca efectul termic al reacţiei să fie suficient, viteza de reacţie să fie mare, iar reacţia de dozare să fie selectivă. Metoda de dozare prin termometrie directă îşi găseşte aplicare la un număr mare de reacţii de neutralizare, precipitare, complexare şi redox.

Tabela 1

REACŢIILE BARIULUI INDICABILE PRIN TERMOMETRIE DIRECTĂ

Tipul de reacţie	Mediul de reacţie [Mol. l^{-1}]	Reactiv	$\Delta_R H_{298}$ [kcal. Mol^{-1}]
Reacţie de precipitare			
Ba^{2+}	2,6 HCl	Na_2SO_4—H_2SO_4	$-11,4 \pm 0,1$
Ba^{2+}	0,25 $CH_3COO\,Na$	$K_2Cr_2O_7$ (H_2O)	$-5,8 \pm 0,1$
Reacţie de complexare			
Ba^{2+}	H_2O	Na_2—EDTA (KOH)	$-4,3 \pm 0,1$

* VEB Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Jena, R. D. G.

Tabela 2

ENTALPIA DE PRECIPITARE A SULFATULUI DE BARIU ÎN FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE REACȚIE. FORMAREA IONILOR DE SULFAT ACID

Reacția	Mediul de reacție [Mol. l^{-1}]	Reactivul	$\Delta_R H_{289}$ [kcal. Mol^{-1}]	
			prin termometrie directă	prin calcul conform datelor de literatură
$Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	H_2O	Na_2SO_4 (H_2O)	—4,6	—4,5 [13]
⟶ $BaSO_4$	0,08 HCl	Na_2SO_4 (H_2O)	—7,1	—
	1,60 HCl	Na_2SO_4 (H_2O)	—9,2	—9,45
	H_2O	H_2SO_4	—8,1	—7,8 [13]
Precipitare-titrare	H_2O	H_2SO_4	—9,3	—9,4 [13]
$SO_4^{2-} + H^+$	H_2O	HCl	+5,4	+5,3 [17, 18]
⟶ HSO_4^-				

Reacțiile bariului cu aplicare în termometria directă

Dintre reacțiile de dozare analitică a bariului reacția exotermă de precipitare a sulfatului de bariu este considerată ca cea mai convenabilă pentru determinarea termometrică a ionilor de bariu, sulfat și sulfură [3, 4, 5, 6, 7, 8]. Așa cum se poate vedea în tabela 1 ar putea fi valorificate și reacțiile Ba^{2+} cu EDTA [9, 10] sau cromați, dar ele nu s-au impus curent în termometria directă.

În dozarea direct-termometrică a bariului din sticle se recomandă reacția de precipitare sub formă de sulfat de bariu. Proba de sticlă se dezagregă cu topitură de potasiu. Urmează apoi precipitarea bariului din soluție clorhidrică cu un amestec de sulfat de sodiu + acid sulfuric. Reacția este cantitativă și selectivă. Entalpia molară de precipitare a sulfatului de bariu dintr-o soluție clorhidrică 2,6 M, determinată prin termometrie directă, este $\Delta_R H_{290} = 11{,}4$ kcal. Mol^{-1} [11]. Entalpia de precipitare a sulfatului de bariu rezultă și prin calcul, ca diferența dintre entalpia de rețea a sulfatului de bariu și entalpia de solvatare a ionilor de bariu și sulfat [12]:

$$\Delta_R H_{298} = \Delta_G H_{298}(BaSO_4) - [\Delta_S H_{298}(Ba^{2+} \cdot aq) + \Delta_S H_{298}(SO_4^{2-} \cdot aq)] = -4{,}2 \text{ kcal. } Mol^{-1} \quad (3)$$

Discrepanța față de valoarea determinată experimental (—11,4 kcal.Mol^{-1}) a incitat la cercetări sistematice, ale căror rezultate sînt redate în tabela 2. Diferențele ce se constată față de valorile mai mari găsite de B a r t h e l [13] pot fi explicate prin următoarele:

- în reacția B^{2+} cu reactivul de precipitare Na_2SO_4 — Ha_2SO_4 participă la bilanțul termic al procesului de precipitare și entalpia treptei a doua de disociere a acidului sulfuric ($\Delta_D H_{298} = -5{,}4$ kcal.Mol^{-1});
- valoarea măsurată a entalpiei de precipitare este influențată de concentrația ionică a dizolvantului;
- restul diferenței se datorește apariției unor procese exoterme secundare.

Exemplul precipitării sulfatului de bariu demonstrează faptul că în practica termometriei directe apar sisteme de reacție complexe și că interpretarea univocă a valorilor $\Delta_R H$ rezultate este deseori dificilă. Este demonstrată astfel încă o dată în plus importanța respectării unor condiții identice de execuție a analizei termometrice directe.

Partea experimentală

Aparatură

Dozările se execută cu ajutorul aparatului de analiză termometrică „Directhermom" realizat de Uzinele Optice Maghiare (MOM), Budapesta. Elementul de bază al acestui aparat este o punte Wheatstone (fig. 1) care poartă pe una din ramuri un termistor NTC R3 cu rol de sensor de temperatură. Variația rezistenței termistorului, provocată de variația temperaturii soluției de analizat ca urmare a desfășurării reacției, conduce la dezechilibrarea punții (inițial echilibrate) cu o valoare R_x. Se creează astfel o diferență de potențial care generează un flux de curent în galvanometrul cu scală, aflat pe diagonala punții;

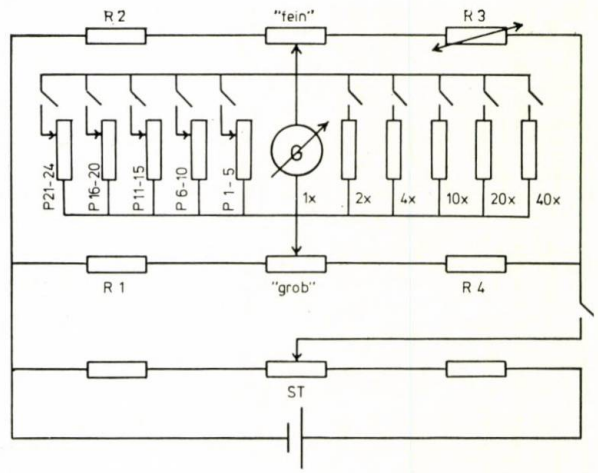


Fig. 1. Schema în punte Wheatstone a aparatului „Directhermom" (schemă de principiu):
ST — divizor de tensiune; 1×, 2×, 4× 10×, 20×, 40× — trepte de sensibilitate; R_1, R_2, R_4 — rezistențe fixe; R_3 — Termistor NTC; „grosier", fin" — potențiometre de compensație a punții; *G* — galvanometru cu scală; P_1 — P_{24} — potențiometre etalon.

intensitatea acestui curent constituie o măsură pentru nivelul variației temperaturii sistemului.

Un divizor de tensiune *ST* servește la etalonarea scalei galvanometrului în unități de temperatură. Prin introducerea în circuit a rezistenței fixe, legate în paralel cu aparatul de măsură, pot fi instituite diferite trepte de sensibilitate.

Potențiometrele liniare P_1—P_{24} servesc la programarea scalei galvanometrice în unități de concentrație analitice. Ca atare sînt create posibilități de a efectua analizele fie cu ajutorul curbelor de calibrare, fie prin citirea directă a valorilor de concentrație. Dozarea bariului se face prin procedeul cu curbe de calibrare.

Celula de măsurare (fig. 2) este formată dintr-un vas Dewar ce conține o cuvă din material plastic în care se introduce soluția de analizat. Capul de măsurare, cu mișcare pe verticală, asigură, după introducerea elementelor de măsură în soluția de analizat, o închidere ermetică față de mediul înconjurător, ceea ce permite ca în timpul procesului de măsurare să se instaureze o stare cvasiadiabatică.

Reactivi și soluții

— Hidroxid de potasiu, p.a., „in rotulis".
— Acid clorhidric, p.a., circa 37%.
— Reactiv de precipitare: se dizolvă 500 g $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, p.a., într-un amestec format din 1,5 l apă distilată și 400 ml H_2SO_4 p.a., 95%.
— Soluția de clorură de bariu: se cîntăresc 15,931 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ într-un balon cotat de 1 l și se aduc la semn cu apă distilată. 1 ml din această soluție de bază corespunde unui conținut de 10 mg BaO.

Soluție de electrolit: se cîntăresc 100 g KOH p.a. într-un balon cotat de 1 l și se dizolvă în circa 400 ml apă distilată. În această soluție se adaugă cu grijă 500 ml HCl concentrat (37%). După răcirea soluției clorhidrice de clorură de potasiu, volumul se aduce la semn cu apă distilată.

Pregătirea soluțiilor etalon

În vederea ridicării curbelor de calibrare, respectiv în vederea calculului funcției liniare de etalonare se introduc în baloane cotate de 250 ml cîte 100 ml soluție de electrolit și 10, 20, 30, 40 și 50 ml soluție de clorură de bariu. Soluția din baloane se aduce la semn cu apă distilată.

Dezagregarea sticlei și pregătirea soluțiilor de analiză

Cantitatea de probă de sticlă se alege astfel încît conținuturile de bariu să se încadreze în domeniul de 150 și 350 mg BaO al curbelor de calibrare.

Proba de sticlă — fin mojarată (într-un mojar de agat) se cîntărește cu o precizie de ± 0,0005 g într-o capsulă de argint de 50 ml. Dezagregarea se face cu 10 ± 0,05 g hidroxid de potasiu, rotind capsula deasupra unui bec de laborator, la început la o flacără mai slabă, și apoi la una mai puternică. Dezagregarea se consideră încheiată cînd topitura

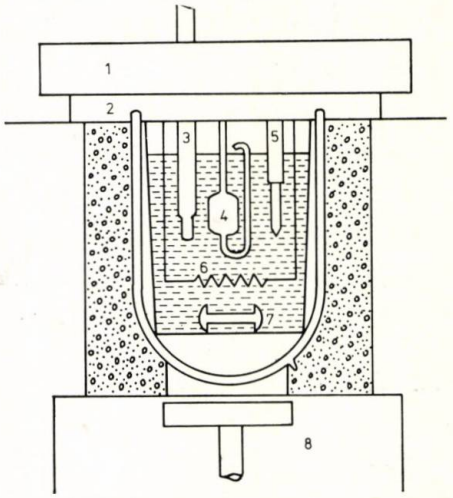


Fig. 2. Capul de măsurare al aparatului „Direc-thermom":
1 — cap de măsurare; *2* — garnitura de etanșare din material spongios; *3* — termometru de control, respectiv termometru Beckmann; *4* — pipetă de imersie; *5* — termistor NTC; *6* — încălzire cu rezistență electrică (pentru calibrare la temperaturi mai ridicate); *7* — tijă magnetică; *8* — agitator magnetic.

apare pentru un moment limpede, și apoi începe să cristalizeze. După răcire se dizolvă topitura în 30 ml apă distilată. Se spală capsula de argint cu apă, la care se adaugă trei picături de acid clorhidric concentrat, pentru a dizolva carbonații și hidroxizii aderenți la pereți. Soluția obținută se colectează într-un balon cotat de 250 ml în care se adaugă într-o singură porție 50 ml HCl p.a. 37%. După răcire la temperatura camerei se aduce soluția la semn cu apă distilată.

Efectuarea măsurătorilor

Soluția etalon, soluția de analizat și reactivul de precipitare se aduc la temperatura inițială a interiorului celulei de măsurare, cu o precizie de ± 0,1°C. Se introduce soluția de analizat în paharul din material plastic care servește drept cuvă de măsurare și în care se așează, în prealabil, un magnet de agitare. Paharul se așează apoi în vasul Dewar al aparatului. Se umple pipeta de imersie cu 15 ml reactiv de precipitare. Exteriorul pipetei se clătește cu puțină apă distilată și se șterge cu o cîrpă moale; după aceasta se prinde pipeta în stativul din capul de măsurare. Deplasînd capul de măsurare în jos, elementele de măsură pătrund în soluția de analizat, iar celula se închide ermetic. Se pune în funcțiune agitatorul magnetic. Egalizarea temperaturilor soluțiilor de analizat, reactivului de precipitare, pipetei de imersie și mediului din celulă se atinge într-un interval de circa 5 min. Se conectează apoi puntea la rețea. După verificarea egalizării perfecte a temperaturilor, se fixează aparatul pe sensibilitatea „2x" (ΔT = 0,5°C = 1000 diviziuni) și se aduce acul galvanometrului la zero, folosind potențiometrele de reglare „grosieră" și „fină"; se dă drumul soluției din pipetă în soluția de analizat și se citește indicația acului galvanometrului în diviziuni de scală.

Tabela 3

COMPARAȚIE ÎNTRE REZULTATELE DETERMINĂRII DIRECT TERMOMETRICE ȘI GRAVIMETRICE A BARIULUI DIN CÎTEVA TIPURI DE STICLE

	BaO [% masice]	
	termometrie directă	gravimetrie
Sticlă standard cu zinc și bariu [19]	11,3	11,2
Sticlă de laborator	4,3	4,0
Sticlă optică	19,9	19,7
Sticlă optică	17,5	17,7

Tabela 4

EVALUAREA METODEI DE DOZARE DIRECT-TERMOMETRICĂ A BARIULUI DIN STICLE (PROCEDEUL CU CURBE DE CALIBRARE, DOMENIUL DE CONCENTRAȚIE: PÎNĂ LA 500 mg BaO)

Abaterea standard în zona mijlocie a domeniului de măsurare $s = \frac{1}{b}\sqrt{s_0^2\left(\frac{1}{n}+\frac{1}{m}\right)}$ b = coeficient de regresiune s_0^2 = variante între valorile măsurate y_i și valorile calculabile Y_i n = numărul de determinări în paralel m = numărul de probe de etalonare	$s = 2{,}1$ mg BaO la $n = 4$ și $m = 8$
Intervalul de încredere al valorii de concentrație din zona mijlocie a domeniului de măsură $\Delta\bar{x} = t\,(P, f)\cdot s.$ P = certitudinea statistică = 95% f = grade de libertate = $m - 2$	$\Delta\bar{x} = \pm 5{,}2$ mg BaO pentru $f = 6$

Rezultate și interpretarea acestora

Dependența variației de temperatură a amestecului de reacție de concentrație analitică poate fi redată, conform ecuației (2) printr-o funcție liniară:

$$y = a + bx \tag{4}$$

Constantele a și b rezultă din datele de etalonare pentru x (mg BaO), iar y (temperatura scalară, respectiv °C) printr-un calcul de regresiune simplificat [14]:

$$b = \frac{2y_5 + y_4 - y_2 - y_1}{10x_1} \tag{5}$$

$$a = \frac{8y_1 + 5y_2 + 2y_3 - y_4 - 4y_5}{10} \tag{6}$$

Rezultatul analizei se calculează cu ajutorul expresiei:

$$\text{BaO, \% masice} = \frac{\frac{y_A - a}{b}\cdot 100}{\text{mg. probă}} \tag{7}$$

în care y_A reprezintă valoarea măsurată corespunzătoare probei analizate.

În tabela 3 sînt redate cîteva rezultate obținute prin analiză termometrică directă comparativ cu cele obținute prin dozare gravimetrică sub formă de sulfat. Este ușor de remarcat concordanța datelor.

Termometria directă permite dozarea bariului pînă la o concentrație de 15 mg BaO cu o bună reproductibilitate. Perturbații apar numai în prezența Pb^{2+}, F^- și $[SiF_6]^{2-}$; Ca^{2+} și Sr^{2+} nu influențează rezultatele analizelor.

Eroarea accidentală a metodei poate fi determinată prin metoda recomandată de Doerffel [15] pentru metodele de analiză ce necesită reetalonări; rezultatele sînt redate în tabela 4.

Durata unei determinări de probă este de o oră, spre deosebire de cele 16 ore necesare în dozarea gravimetrică a bariului [16].

Factorul timp și reproductibilitatea rezultatelor constituie un argument major pentru adoptarea dozării bariului prin termometrie directă în controlul curent al producției.

Bibliografie

1. Vasilevski, J. C., Pei, P. T. S. și Jordan, J. Anal. Chem., **36**, 1964, p. 2 131.
2. Sajo, I. Termometria, ed. 1., Müszaki Konyvkiadó, Budapesta, 1971.
3. Dean, P. M. și Watts, O. O. J. Am. Chem. Soc., **46**, 1924, p. 855.
4. Mayr, C. și Fisch, J. Z. Anal. Chem., **76**, 1929, p. 418.
5. Perchec, H. și Gilot, B. Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, p. 619.
6. Sajó, I. și Sipos, B. Talanta, **14**, 1967, p. 203.
7. Williams, M. B. și Janata, I. Talanta, **17**, 1970, p. 548.
8. Buge, E. MOM — Rev. nr. 3, 1971, p. 23.
9. Priestley, P. T. Analyst, **88**, 1963, p. 194.
10. Priestley, P. T., Sebborn, W. S. și Selman, R. F. W. Analyst, **88**, 1963, p. 797.
11. Doering, K. Z. Anal. Chem., **258**, 1972, p. 177.
12. Viberg, E. Die chemische Affinität, ed. 2-a, Walter de Gruyter, Berlin — New York, 1972.
13. Barthal, J., Schmahl, N. G. și Lenz, K. Z. Anal. Chem., **233**, 1968, p. 328.
14. Bauer, E. L. A Statistical Manual for Chemists, ed. 2-a, Academic Press, New York, 1971, p. 115.
15. Doerffel, K. Statistik in der analytischen Chemie, ed. 1-a VEB Dtsch. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966, p. 160.
16. Lange, J. Handbuch der Silikatanalyse, **I**, ed 1-a, Sprechsaal-Verlag, Coburg, 1971, p. 209.
17. Readnour, J. M. și Cobble, J. W. Inorg. Chem. **8**, 1969, p. 2 174.
18. Cabani, S. și Gianni, P. Anal. Chem., **44**, 1972, p. 253.
19. Lange, I. Silikattechnik, **15**, 1964, p. 26.

A. Meghea, Carmen Ambruş şi N. Demian

Determinarea amidelor cu catenă saturată în prezenţa nitrililor, acizilor şi a sărurilor de amoniu corespunzătoare

Grupa carbonil, legată de un radical alchil posedă trei benzi de absorbţie în ultraviolet, corespunzătoare următoarelor tranziţii electronice: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, ce apar la lungimile de undă 167, 170—200, 270—290 nm, respectiv. Cea mai caracteristică dintre ele este banda $n \rightarrow \pi^*$ situată în domeniul UV de cuarţ. Coeficientul său molar de absorbtivitate este mic ($\varepsilon_{max} < 100$), tranziţia fiind interzisă prin simetrie locală.

Substituţia la carbonilul alchilic cu o grupare ce conţine electroni neparticipanţi conduce la o puternică deplasare hipsocromă şi hipocromă. Astfel, în cazul acetamidei, maximul benzii $n \rightarrow \pi^*$ apare la $\lambda = 214$ nm, iar intensitatea absorbţiei este atît de mică încît în literatură [1] este apreciată practic $\varepsilon_{max} = 0$.

În lucrare s-a urmărit iniţial influenţa lungimii lanţului alchilic asupra intensităţii absorbţiei, folosind pentru aceasta 4 amide cu catenă saturată, care conţin 2, 8, 12 şi 18 atomi de carbon.

În figura 1 este ilustrată variaţia coeficientului molar de absorbtivitate (ε) cu lungimea catenei la lungimea de undă $\lambda = 250$ nm, pentru soluţiile amidelor de concentraţie 10^{-2} M în amestec etanol: ciclohexan. Se observă că intensitatea absorbţiei creşte pînă la amida cu 12 atomi de carbon, după care urmează o scădere.

Valoarea practic nulă a intensităţii absorbţiei în cazul acetamidei se explică prin efectul inductiv al grupei metil, ce determină creşterea energiei nivelului excitat (π^*) al cromoforului carbonil. Acesta se traduce spectral printr-o deplasare hipsocromă a poziţiei maximului de absorbţie, care se adaugă celei produse de grupa $—NH_2$, precum şi o deplasare hipocromă a intensităţii.

Creşterea lanţului alchilic determină evident scăderea efectului inductiv al grupei metil terminale, producînd o uşoară deplasare batocromă şi o importantă creştere a intensităţii absorbţiei, observată şi de autori, datorată creşterii probabilităţii de tranziţie.

Mai dificil de explicat este scăderea valorii ε_{max} la amida cu 18 atomi de carbon. Se presupune că aceasta s-ar putea datora faptului că la o alungire mai mare a catenei, gradul de înfăşurare a moleculelor ar fi mai avansat, permiţînd transmiterea efectului inductiv al grupei metil aceleiaşi molecule sau moleculelor vecine.

Aceste observaţii au indicat posibilitatea dozării amidelor cu catenă saturată lungă C_{12}—C_{18} prin spectrofotometrie în UV de cuarţ în prezenţa nitrililor, acizilor şi sărurilor corespunzătoare, permiţînd controlul cinetic, precum şi al purităţii în procesul tehnologic de sinteză a nitrililor din acizii graşi superiori.

Determinarea în prezenţa acizilor graşi şi a sărurilor de amoniu corespunzătoare este posibilă, întrucît substituirea la grupa carbonil cu o grupare OH conduce la un efect hipsocrom mai puternic decît în cazul amidelor, deplasînd banda $n \rightarrow \pi^*$ la $\lambda = 180—200$ nm.

Nitrilii cu catenă saturată nu posedă absorbţie specifică între 160—800 nm astfel încît este posibilă determinarea amidelor şi în prezenţa lor.

Aparatură şi substanţe

Măsurătorile s-au efectuat cu un spectrofotometru tip VSU-2 echipat pentru domeniul UV.

S-a folosit acetamidă Riedel de Haen, p.a.

Amidele cu catenă saturată C_8, C_{12}, C_{18} au fost sintetizate în laborator conform datelor din literatură [2, 3].

Punctele de topire ale amidelor, după recristalizări repetate din etanol: apă = 1 :1 pînă la 3 :1, au fost:

$CH_3(CH_2)_6—CONH_2$ p.t. = 107—108°C

$CH_3—(CH_2)_{10}—CONH_2$ p.t. = 102°C

$CH_3—(CH_2)_{16}—CONH_2$ p.t. = 108—109°C

Pentru determinările spectrofotometrice s-au folosit soluţii de amide de concentraţie 10^{-2} M într-un amestec de alcool etilic: cilohexan = 1 :1, iar dozarea amidei C_{12} s-a făcut atît în amestecul 1 :1 cît şi în etanol 95%.

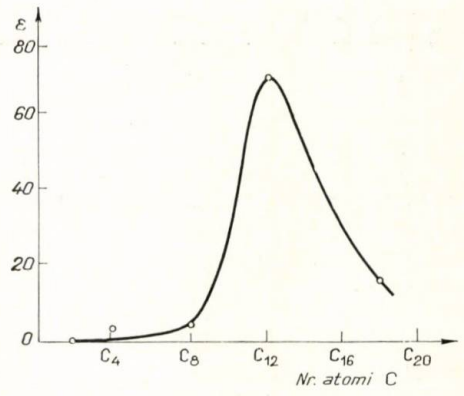


Fig. 1. Variaţia intensităţii absorbţiei cu lungimea catenei la $\lambda = 250$ nm.

Tabela 1

$c \cdot 10^3$ M	10	9	6	5	4	1
A	0,815	0,720	0,493	0,425	0,359	0,127

Tabela 2

$c \cdot 10^3$ M amidă : nitril	9,8 : 0,2	9,5 : 0,5	9 : 1	6 : 4	4 : 6	1 : 9	0,2 : 9,8
A	0,775	0,760	0,720	0,502	0,352	0,118	0,072

Date experimentale

Pentru determinarea cantitativă a amidelor în prezența nitrililor și acizilor autorii au ales lungimea de undă de 250 nm — suficient de depărtată de limita de sensibilitate a aparatului (220 nm) și la care intensitatea absorbției permite încă dozarea compusului.

Datele pentru verificarea legii Lambert-Beer sînt trecute în tabela 1 pentru soluțiile de amidă C_{12} în etanol și în tabela 2 pentru determinarea amidei în prezența nitrilului.

Dependența absorbantei A în funcție de concentrație este liniară pe acest domeniu, coeficientul molar de absorbtivitate fiind $\varepsilon_{250} = 70$.

Limitele de concentrație între care se poate doza amida la $\lambda = 250$ nm, sînt următoarele:

$$c_{min} = \frac{A_{min}}{\varepsilon \cdot l}$$

$$c_{min} = \frac{0{,}05}{70\,l} = 7 \cdot 10^{-4}\ M$$

$$c_{max} = \frac{A_{max}}{\varepsilon \cdot l} = \frac{l}{70} = 1{,}4 \cdot 10^{-2}\ M$$

unde:

A_{min} este absorbția minimă ce se poate detecta = 0,05

l — grosimea de strat a cuvei.

Sensibilitatea determinării a fost de 7 mg/50 ml sau într-o probă de masă $p = 0{,}1$ g a fost $S = 7\%$. Sensibilitatea metodei poate fi îmbunătățită dacă la soluții de concentrații mici se lucrează cu grosime de strat mai mare; de exemplu, cu o cuvă de 3 cm, $S = 2{,}27\%$.

Eroarea medie a determinărilor este sub 2%.

Concluzii

S-a urmărit influența lungimii catenei amidei asupra intensității de absorbție în domeniul UV de cuarț.

Ținînd seama că nitrilii, acizii și sărurile de amoniu corespunzătoare nu absorb în acest domeniu, se propune o metodă de dozare a amidelor C_{12}—C_{18} în prezența acestor substanțe.

Lucia Antonescu și G. Kalmuțchi

ANALIZA TERMICĂ A UNOR OXALAȚI COMPLECȘI AI MOLIBDENULUI (V)

Într-o lucrare anterioară au fost descrise sinteza, analiza chimică și proprietățile unor oxalați complecși de biguanidoniu, studiul lor aducînd unele contribuții la dezvoltarea chimiei coordinative a Mo (V). În această lucrare autorii se ocupă de stabilitatea termică și de interpretarea fenomenelor care au loc la încălzirea acestor complecși.

Pentru a cunoaște stabilitatea termică a acestui tip de compuși și reacțiile lor de descompunere, cauzate de temperatură, au fost abordați pentru studiu complecși cu formula generală:

$(RBigH)_2$ $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, unde RBig = = N^1-*p*-clorfenil-N^5-isopropil-biguanida sau Paludrina (notată Pald), N^1-*p*-clorfenil-biguanida (notată ClPhBig) și N^1-fenil-biguanida (notată PhBig).

Stabilitatea termică a fost urmărită prin analiza termică diferențială ATD, care a fost executată la temperaturi cuprinse între 0 și 600°C cu un gradient de 10°C/min și prin analiză termică gravimetrică ATG în același interval de temperatură, cu un gradient de 2°C/min. Aparatura folosită a fost de construcție proprie, [2, 3].

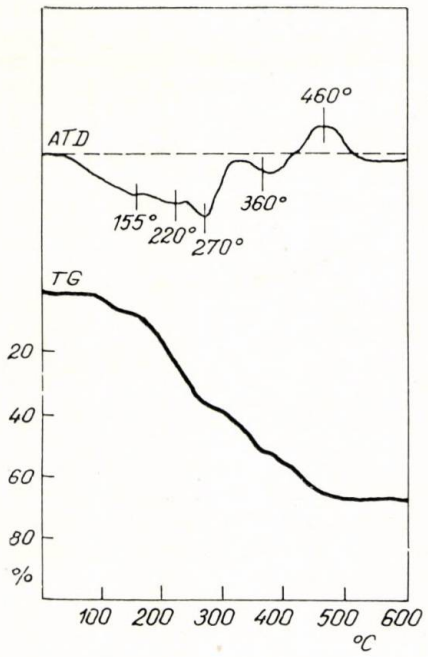


Fig. 1. (Pald. H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$]

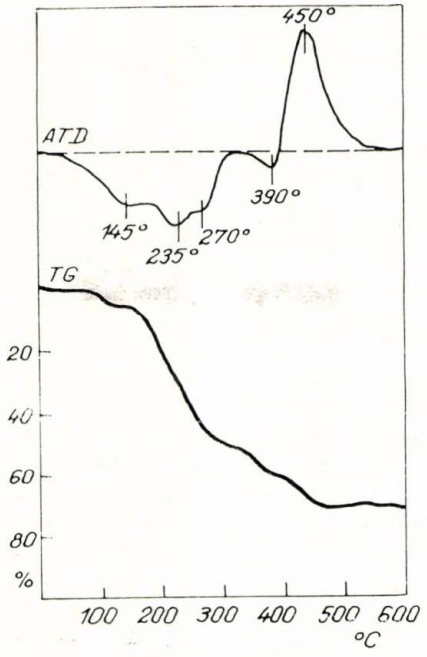


Fig. 2. (Cl Ph Big. H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$]

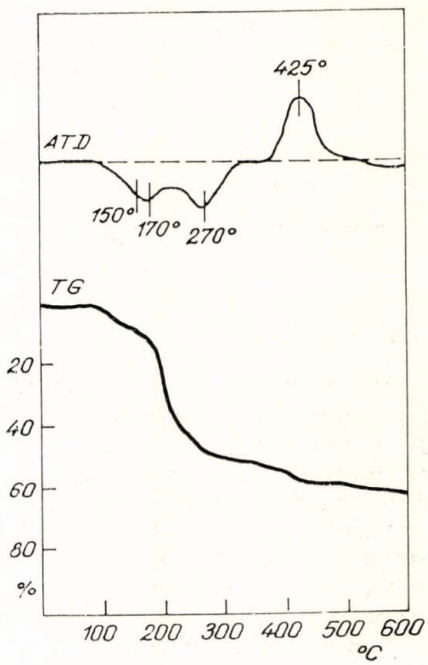


Fig. 3. (Ph Big. H)$_2$ [$Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2$]

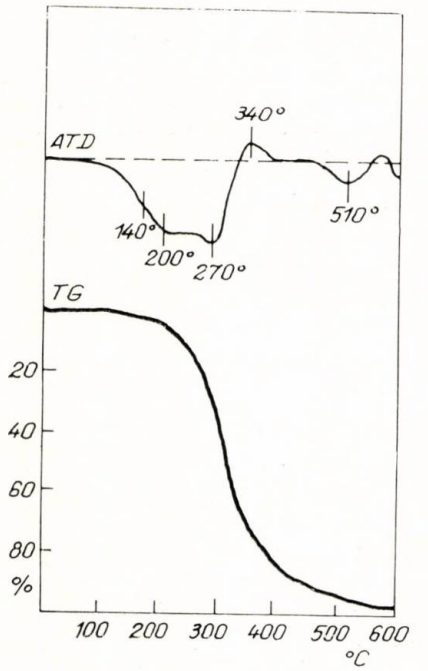


Fig. 4. Pald · HCl

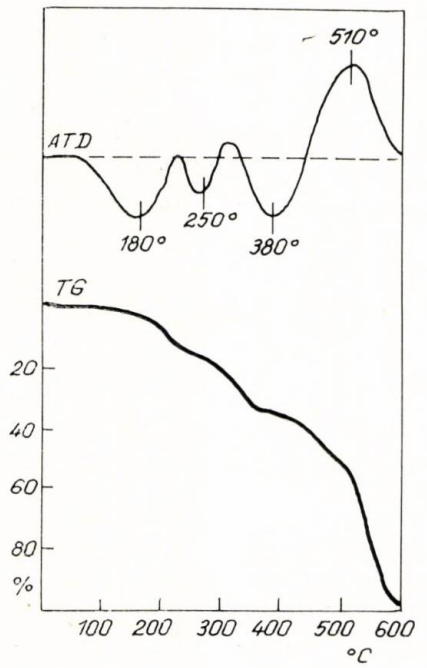


Fig. 5. Cl. Ph Big. HCl

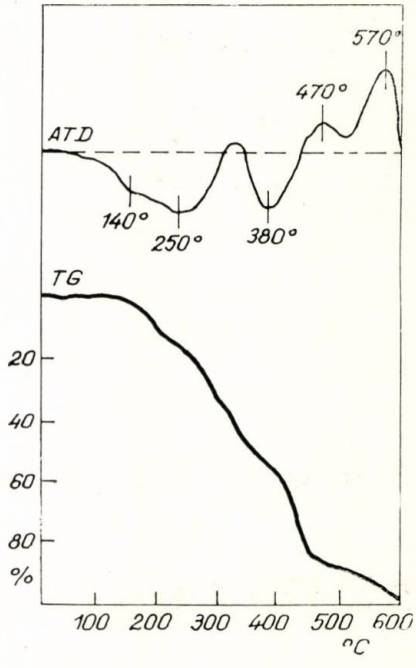


Fig. 6. Ph Big. HCl

Curbele ATG pentru 3 oxalați studiați sînt redate în figurile 1—3. Ele evidențiază faptul, că din punct de vedere termic, complecșii analizați sînt relativ stabili pînă la 100°C, descompunerea lor începînd peste această temperatură.

Făcîndu-se comparația curbelor ATG și ATD ale complecșilor cu ale liganzilor (fig. 4—6), curbele complecșilor (fig. 1—3) evidențiază o pierdere în greutate în jur de 4%, la temperatura de aproximativ 150°C. Această pierdere în greutate se atribuie, ca și în cazul altor oxalați complecși ai Mo (V) [4], eliminării celor două molecule de apă din sfera de coordinare. Conținutul teoretic de apă este de 3,68% în cazul compusului cu paludrina, de 4,03% pentru N^1-*p*-clorfenilbiguanida și de 4,36% pentru N^1-fenilbiguanida.

Toți cei trei complecși prezintă la 190—200°C o pierdere în greutate de 20%, iar la 250°C pierderile în greutate sînt cuprinse între 35 și 45% în funcție de ligandul folosit.

În curba ATD pentru complexul avînd ca ligand paludrina, se observă un fenomen endotermic mare cumulativ, cu o inflexiune la 150—160°C, corespunzător pierderii în greutate de 4—5% și cu un maxim de 220°C. Aceasta corespunde unei pierderi în greu-

tate de 22%, pierdere ce poate fi atribuită degajării de bioxid de carbon. Se observă apoi un nou maxim endoterm la 270°C, corespunzător unei pierderi în greutate de 34%, care se datorește descompunerii părții organice din complex, respectiv a derivaților de biguanidă. Apare apoi un efect endotermic la 360°C, corespunzător unei pierderi în greutate de 52%, prin descompunerea în continuare a părții organice. În fine, la 460°C se observă un efect exotermic, atribuit arderii substanțelor organice, corespunzătoare unei pierderi în greutate de 67%.

Oxalatul complex cu N[1]-*p*-clorfenil-biguanida, prezintă pe curba ATD un efect endotermic cu un maxim la 145°C, corespunzător unei pierderi în greutate de aproximativ 4%, datorită pierderii apei. Apare apoi un nou efect endotermic cu un maxim la 235°C și o inflexiune la 270°C, aceasta din urmă corespunzînd unei pierderi totale în greutate de 50%. În acest caz au loc două fenomene endotermice care se suprapun, respectiv degajarea de CO_2 din oxalat și descompunerea ligandului. După o revenire urmează un mic efect endotermic la 390°C corespunzător la 62% pierdere în greutate și apoi un efect exotermic puternic la 450°C, corespunzător unei pierderi totale în greutate de 71%, atribuită arderii resturilor de substanță organică.

La complexul cu ligand N[1]-fenil-biguanidă se observă la 150°C pe curba ATG pierderea în greutate de 4% atribuită eliminării celor două molecule de apă. Pe curba ATD se observă o succesiune de două efecte endotermice, unul cu maxima la 170°C, urmat de o tendință de revenire și o nouă maximă la 270°C. Prima maximă cumulează degajarea apei de la 150°C și degajarea de bioxid de carbon care, după conținutul de ioni $C_2O_4^{2-}$ din moleculă, însumează cu pierderea de apă o pierdere totală în greutate de aproximativ 26%. Aceasta corespunde pe curba ATG temperaturii de 210°C, respectiv tendinței de revenire a primului efect endotermic de pe curba ATD. Următorul efect endotermic de pe curba ATD cu maxima la 270°C, corespunzătoare unei pierderi în greutate de 50% poate fi atribuită descompunerii aproape integrale a ligandului, iar efectul exotermic de la 425°C se atribuie arderii restului de substanță organică.

Aceste atribuiri sînt întărite și de faptul că acidul oxalic se descompune total în jur de 190°C [5]. Substanța rămasă în proporție de 30—40% sub formă de reziduu observabilă pe curbele ATG la temperaturi de peste 450°C, se datorește oxizilor de molibden.

În concluzie, analiza termică a celor trei complecși studiați pune în evidență o asemănare structurală ca și stabilitatea relativă a lor. Oxalații de biguanidoniu analizați, se descompun la temperaturi de peste 100°C, începînd cu degajarea apei în jur de 150°C, urmată de degajarea bioxidului de carbon din anionul oxalic și care se suprapune sau precede descompunerea ligandului. Metoda aceasta de studiu, a constituit un instrument prețios pentru determinarea structurii oxalaților complecși sintetizați, în special prin punerea în evidență a apei din sfera de coordinare. Acest lucru nu s-a putut realiza prin spectroscopia în infraroșu, datorită faptului că vibrațiile proprii apei din sfera de coordinare, de la frecvențe mai mari de 3000 cm^{-1}, erau mascate de vibrațiile datorate ligandului.

Bibliografie

1. Antonescu, L. Analele Univ. București, tipar **XXI** nr. 1, p. 135, 1972.
2. Nicolescu, C., Kalmuțchi, G., Mihăilescu, M. și Bentoiu, A. Dosar I.C.P.T. 9048/1966.
3. Nicolescu, C., Kalmuțchi, G. și Mihăilescu, M., Dosar I.C.P.T. 9044/1966.
4. Mitchell, P. C. H., Inorg J., Nucl. Chem., **26**, 1967, 1964.
5. * * * Slovari organiceskih Soedinenii, Izdatelstvo inostrannoi literaturî, **2**, Moskva 1949.

◇ ◇ ◇

T. Goina și Gabriela Suciu

Determinarea amperometrică a sulfitului din gelatinele fotografice

Rolul gelatinei în emulsiile fotografice este deosebit de important și extrem de divers, gelatina fiind un suport pentru granulele de halogenură de argint care acoperă hîrtia fotografică, are o acțiune protectoare și face posibilă dispersarea fină a halogenurii și menținerea acesteia [1]. Dată fiind importanța pe care o are, gelatina trebuie să îndeplinească anumite condiții de puritate chimică și de aceea trebuie cunoscută compoziția sa. S-a constatat că în gelatină se găsesc o serie de substanțe străine care pot deranja obținerea unei bune fotografii și ca un produs nedorit, gelatina conține între alte substanțe reducătoare și sulfitul de sodiu.

Pentru determinarea acestuia există diferite metode, de exemplu: polarografică, colorimetrică [2].

Scopul acestei lucrări constă în găsirea unei metode comode și rapide de determinare a ionului SO_3^{2-} din gelatină, și pentru aceasta autorii au utilizat metoda amperometrică.

Amperometria a mai fost folosită în același scop de către M a t s c h i n e r și colaboratorii, care în lucrarea lor de determinare a sulfitului din gelatină [3] s-au bazat pe reacția dintre ionul SO_3^{2-} și iod.

Gelatina al cărui conținut în sulfit este necunoscut, se titrează — după o serie de prelucrări — cu o soluție de iod; punctul de echivalență se stabilește amperometric. Metoda aceasta are însă inconvenientul de a folosi ca titrant soluția de iod care fiind nestabilă necesită un control zilnic al concentrației.

De aceea în cercetări autorii au folosit în locul titrantului amintit, o soluție de iodat de potasiu, aplicînd astfel titrarea amperometrică asupra unei reacții iodat-iodură pe care au mai folosit-o și în altă lucrare [4].

Se cunoaște că, în mediu acid, iodura de potasiu reacționează cu iodatul de potasiu separînd iod, care poate fi înregistrat amperometric. Dacă în soluția de analizat se adaugă o substanță reducătoare — de exemplu sulfit de sodiu — se constată că iodul nu începe să se separe decît după trecerea unui anumit timp și atunci în mod brusc [5, 6]. Aceasta se explică dacă se admite că reacțiile care au loc, se petrec în modul următor:

(I) $JO_3^- + 3SO_3^{2-} = J^- + 3SO_4^{2-}$ (lentă)

(II) $JO_3^- + 5J^- + 6H^+ = 3J_2 + 3H_2O$ (rapidă)

(III) $J_2 + SO_3^{2-} + H_2O = 2J^- + SO_4^{2-} + 2H^+$ (foarte rapidă)

Atît timp cît soluția conține încă ioni de SO_3^{2-}, nu se pune iod în libertate, deoarece el este consumat imediat prin reacția (III). Îndată ce reducătorul s-a consumat, are loc numai reacția (II), care fiind destul de rapidă eliberează iod în mod brusc și dă astfel naștere unui curent electric care poate fi sesizat cu ajutorul unui galvanometru sensibil. Autorii bazîndu-se pe acest raționament, au încercat determinarea amperometrică a sulfitului din diferite tipuri de gelatine. Curentul electric apare în circuit mai devreme sau mai tîrziu, în funcție de cantitatea de sulfit prezentă în gelatină.

Partea experimentală

Pentru determinări autorii au utilizat un montaj format din doi electrozi polarizabili de platină egali ca mărime, legați la un acumulator de 2 V printr-o rezistență variabilă, care funcționează ca potențiometru (fig. 1).

Electrozii se imersează în soluția de analizat care este agitată electromagnetic. La electrozi se aplică o tensiune constantă, iar intensitatea curentului se urmărește cu ajutorul unui galvanometru Multiflex (sensibilitate $4 \cdot 10^{-9}$ A/mm, cu rezistența interioară de 1300 ohmi).

Substanțele folosite au fost: gelatina Austranal, și trei tipuri de gelatină (Normal, Contrast, Röntgen) provenite de la Fabrica de hîrtie fotografică din Tg. Mureș. Reactivii utilizați au fost de calitatea p.a.: KJO_3, KJ, HCl.

Autorii au preparat soluții de gelatină de concentrații procentuale diferite: 1, 2, 3, 4%. Gelatina a fost lăsată să se umfle timp de o oră la temperatura camerei (20°C), după care probele s-au încălzit sub tempe-

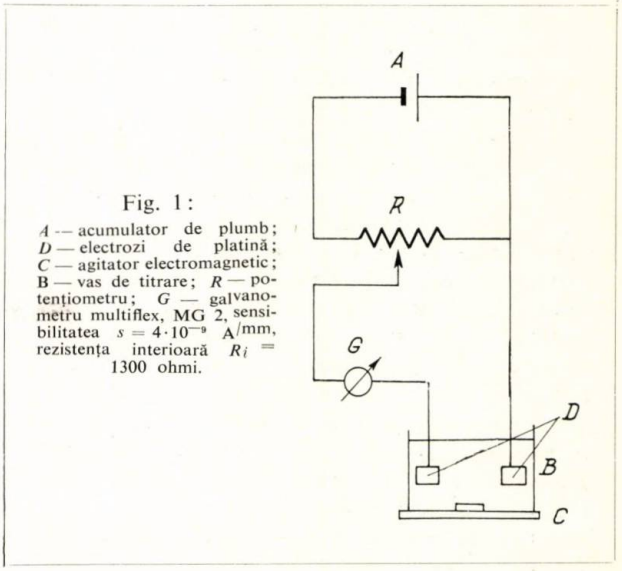


Fig. 1:
A — acumulator de plumb; *D* — electrozi de platină; *C* — agitator electromagnetic; B — vas de titrare; *R* — potențiometru; *G* — galvanometru multiflex, MG 2, sensibilitatea $s = 4 \cdot 10^{-9}$ A/mm, rezistența interioară R_i = 1300 ohmi.

ratura de 50°C pînă la completa omogenizare. În soluția de cercetat se adaugă KJ și HCl în exces, se introduc electrozii, se agită soluția electromagnetic și se începe titrarea cu KJO_3 0,001 N. După fiecare adăugare a titrantului se citește intensitatea curentului la galvanometru.

Rezultate și discuții

Reprezentînd grafic intensitatea curentului în funcție de volumul titrantului se poate determina ușor punctul de echivalență (fig. 2).

Cunoscînd volumul titrat se calculează cantitatea de sulfit raportată la proba luată în lucru, respectiv la kg gelatină (tabela 1).

Tabela 1

Gelatina	Concentrație, %	g sulfit în 50 ml soluție	g sulfit/kg gelatină	$M \pm S_M$
Austranal	1	0,001134	1,134	0,976±0,0054
	2	0,001890	0,945	
	3	0,002640	0,882	
	4	0,003780	0,945	
Normal	3	0,000378	0,0945	0,0848±0,0067
	4	0,000305	0,0751	
Röntgen	1	0,000189	0,189	0,188±0,0016
	2	0,000378	0,189	
	3	0,000577	0,192	
	4	0,000746	0,184	
Contrast	1—6	0	0	0

De remarcat că la gelatina Normal sulfitul n-a putut fi pus în evidență decît la o concentrație a gelatinei mai mare sau egală cu 3%, iar la gelatina Contrast prezența sulfitului nu s-a făcut remarcată nici la o concentrație de 6%.

La toate tipurile de gelatină se observă o creștere liniară a curentului (fig. 3) și dacă se reprezintă

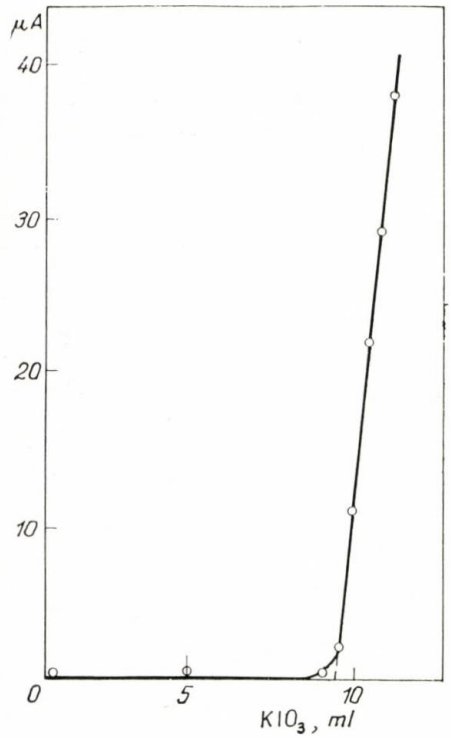


Fig. 2.

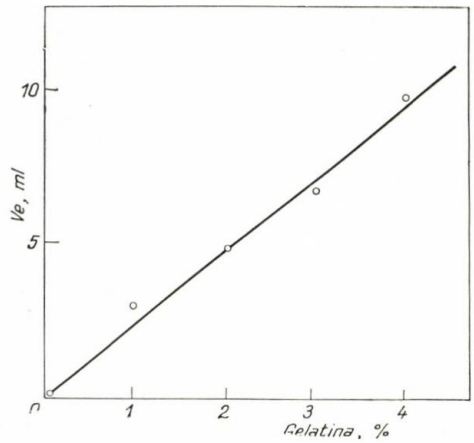


Fig. 3.

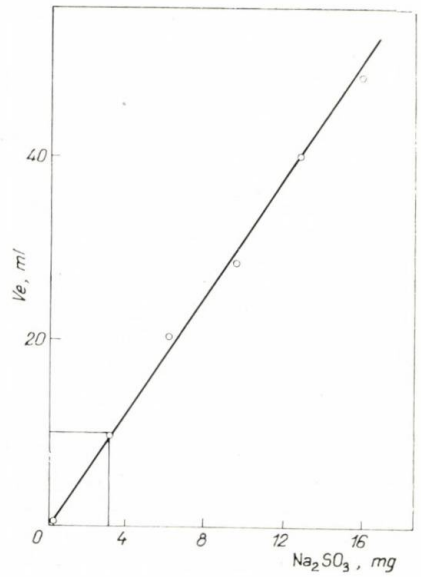


Fig. 4.

grafic punctele de echivalență (Ve(ml)) în funcție de concentrația gelatinei se vede că acestea se situează, de asemenea, pe o dreaptă ceea ce demonstrează că prezența gelatinei nu deranjează determinarea sulfitului (fig. 3). La aceeași concluzie se ajunge dacă la o cantitate cunoscută de sulfit se adaugă gelatină în concentrații crescînde.

În aceste condiții cantitatea de sulfit din gelatină se determină și prin interpolare grafică. Se efectuează titrări identice cu cele anterioare în probe în care lipsește gelatina, dar la care se adaugă sulfit de sodiu în concentrații crescînde binecunoscute (fig. 4).

Știindu-se punctul de echivalență și concentrația sulfitului adăugat se trasează curba de calibrare. Dacă se lucrează apoi pe o probă necunoscută, se determină din grafic cantitatea de sulfit, cunoscînd volumul titrat.

Verificînd cu datele obținute de autori, rezultatele coincid cu cele anterioare așa cum reiese din figura 4. Din calcul se obține 0,00378 g, iar din grafic 0,00370 g sulfit.

Pentru a urmări reproductibilitatea rezultatelor — respectiv a volumului de titrant în punctul de echivalență — autorii au efectuat pentru soluția de sulfit de sodiu de concentrație $C = 4 \cdot 10^{-4}$ M un număr de zece determinări asupra cărora s-a aplicat statistica Student.

$M = 9{,}30$ ml $\qquad n - 1 = 9$

$\sum_i \Delta_i^2 = 1{,}52$ $\qquad \alpha = 0{,}95$

$S = \pm \sqrt{\frac{\sum_i \Delta_i^2}{n-1}} = \pm 0{,}40$ $\qquad t_\alpha = 2{,}26$

$t_\alpha \cdot S_M = \pm 0{,}29$

$S_M = \pm \sqrt{\frac{\sum_i \Delta_i^2}{n(n-1)}} = \pm 0{,}13$ $\qquad V = 9{,}30 \pm 0{,}29$ ml

$S^2 = \frac{\sum_i \Delta_i^2}{n-1} = 0{,}17$

Concluzii

Din cele prezentate se poate trage concluzia că metoda amperometrică poate fi bine folosită pentru determinarea sulfitului din gelatine. Același principiu se poate utiliza la determinarea analitică a ionului SO_3^{2-}. Reacția se efectuează în mediu acid cu rezultate satisfăcătoare.

Bibliografie

1. Croome, R. I. și Clegg, F. G., Photographic Gelatin, Focal Press London, New York, 1965, p. 61.
2. Russel, G., Chemical Analysis in Photography, Focal Press London, New York, 1965, p. 72.
3. Matschiner, H., Siemroth, J. și Wolff, R., Mikrochim. Acta, **56**, 1970. p. 321,
4. Goina, T. și Suciu, G., Revista Medicală (Tg. Mureș), **15**, nr. 2, 1969, p. 231.
5. Landolt, H., Ber. dtsch. Chem. Ges., **19**, 1317, (1886) și **20**, 745, (1887).
6. Skrabal, A., Homogenkinetik, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1941, p. 69.

Inginerul ŞTEFAN LUPAN 1910—1973

La data de 7 octombrie 1973 s-a stins din viaţă, în plină activitate, ing. Ştefan Lupan, figură proeminentă a industriei chimice din ţara noastră.

Născut în judeţul Prahova, şi-a petrecut copilăria pe plaiurile moldovene, legîndu-şi sufletul de frumuseţea naturii, de oamenii pe care i-a iubit toată viaţa. Îşi amintea scene din copilăria sa legate de oamenii pe care-i cunoscuse şi pe care-i înţelesese pînă în adîncul sufletului lor şi povestea, cu fraze simple, întîmplări din care reieşea o profundă cunoaştere a vieţii deosebita lui sensibilitate.

Studiile liceale le-a absolvit la Tg. Mureş, după care urmează chimia la Universitatea din Cluj, unde a fost înconjurat nu numai de dragostea colegilor, dar şi de stima profesorilor. În afară de licenţa în chimie, îşi ia cu distincţie şi diploma de inginer chimist la Politehnica „Gh. Asachi" — Iaşi. Îndrumat de spiritul lui legat de practică, tînărul inginer Ştefan Lupan îşi îndreaptă apoi paşii spre uzină, unde se simţea în largul său, iubind oamenii, munca şi făcînd din uzină a doua lui casă. Activează în industria metalelor preţioase, a celor neferoase, industria petrolieră, industria anorganică etc., dobîndind o pregătire practică, temeinică şi multilaterală, pe care a împletit-o în permanenţă cu o tot atît de temeinică şi multilaterală pregătire teoretică.

După război, prin activitatea depusă inginerul Ştefan Lupan se angajează cu pasiune pe calea făuririi industriei chimice româneşti moderne.

Prezent oriunde — în uzine, în laboratoarele de control şi cele de cercetare, în sălile de proiectare, dînd soluţii pline de experienţă şi de curaj, el a creat o şcoală a muncii la care s-au format mulţi din cei cărora le-au revenit, mai tîrziu, sarcini de răspundere.

Ştefan Lupan a avut permanent în faţa sa, încă din anul 1948, viziunea unei industrii chimice măreţe; dezvoltarea atinsă de această ramură în anii care au urmat demonstrînd justeţea viziunii sale.

Luînd parte la această operă chiar de la primul plan economic, care trasa dezvoltarea de mari proporţii a industriei noastre chimice, inginerul Ştefan Lupan, timp de aproape 3 decenii, a deţinut numeroase posturi de răspundere şi de esenţială importanţă. Consilier la nivelul conducerii superioare a chimiei româneşti, diriguitor în cadrul cercetării ştiinţifice chimice, participant activ la proiectarea şi realizarea practică a marilor noastre instalaţii industriale.

În munca de cercetare, Ştefan Lupan a coordonat deopotrivă lucrări de laborator şi instalaţii-pilot, ca şi aplicarea în practică a rezultatelor obţinute. El a ştiut să lege armonios cercetarea de proiectare, cu un simţ premergător spre aplicarea modernă a rezultatelor obţinute în laboratoare şi instalaţii-pilot, în care timpul este elementul primordial. Cei ce l-au cunoscut în această muncă şi-l amintesc prezent pe instalaţii, apreciind practic dimensiunile şi dînd indicaţiile cele mai exacte. Viaţa dusă în uzină în tinereţea lui îl transformase la maturitate într-un exponent al practicii, filtrate prin teorie fundamentală şi aplicată, fiind în munca şi activitatea lui complexă, muncitor, inginer şi om de concepţie, în cel mai înalt sens al cuvîntului.

Ultimii ani l-au găsit pe Ştefan Lupan depănînd din firul lung al experienţei şi al cunoştinţelor sale enciclopedice, idei pline de maturitate şi putere de sinteză, util permanent şi în numeroase domenii. Atenţia lui era îndreptată în special spre studii de dezvoltare şi prognoză pentru diferite sectoare ale chimiei.

Extrem de meticulos şi conştiincios pentru tratarea acestora, cerceta totul cu mare răbdare, studia colecţii de reviste, brevete, tratate, articole şi buletine tehnice, epuizînd astfel toate sursele posibile de informare, pentru ca lucrările sale să fie cît mai perfecte şi exhaustive. Cu o putere de pătrundere caracteristică, reuşea să dea indicaţii preţioase, să gîndească cu simţul multilateral al teoreticianului şi al aceluia care aplică şi vede efectele pozitive într-o îndepărtată perspectivă. Nici ideea de a lega armonios practica de economicitate, caracteristic inginerească, nu l-a părăsit pe Ştefan Lupan niciodată.

Modul cum Ştefan Lupan şi-a însuşit de-a lungul anilor arta ingineriei, talentul cu care a aplicat-o în practica industriei chimice, a înnobilat numele pe care l-a purtat cu atîta mîndrie — cel de inginer.

Ca om de ştiinţă, Ştefan Lupan a publicat relativ puţin, în raport cu posibilităţile şi cunoştinţele sale. El a fost autor de cărţi, broşuri şi lucrări privind chimizarea gazului metan, a sării, studiul flăcării şi al combustiei etc. Membru activ în conducerea „Revistei de chimie", a publicat articole de valoare în cele mai variate domenii chimice.

Ştefan Lupan a fost întotdeauna plin de modestie şi blîndeţe, deţinînd o vastă cultură. Demnă şi plină de abnegaţie a fost munca pe care a dus-o, minunată a fost creaţia pe care a realizat-o în viaţa de care s-a despărţit brusc, în plină activitate. Figura lui va rămîne în amintirea celor care l-au cunoscut ca un exemplu viu, ca un simbol, ca un pilon al făuririi industriei chimice în ţara noastră.

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Se recomandă limitarea utilizării bifenililor policloruraţi

2. H C N tetramer pentru aplicaţii biochimice

3. Utilizarea fosfatului monoamoniacal (MAP) reduce costurile de manipulare şi transport ale îngrăşămintelor

4. Instalaţii de acid sulfuric care asigură degajare de gaze cu conţinut scăzut de SO_2

5. Sinteza amoniacului în două trepte

6. Lacuri pulbere pentru sticlă

7. Un nou procedeu polonez de fabricare a ciclohexanonei din benzen

8. Scurte ştiri

1. *Ţările membre ale Organizaţiei pentru Cooperare Economică şi Dezvoltare (OECD) au anunţat recent într-un comunicat comun că au ajuns la o înţelegere cu privire la controlul fabricării şi utilizării bifenililor policloruraţi (PCB), ca urmare a caracterului foarte poluant al acestora.*

Se specifică că bifenilii policloruraţi vor fi utilizaţi numai acolo unde neinflamabilitatea este un factor esenţial. Caracterul otrăvitor al acestor produse a devenit cunoscut în anul 1966, cînd au fost identificate în peşti şi păsări. Găinile erau otrăvite prin absorbirea acestora din ambalajul de plastic.

S-a constatat că laptele era contaminat, datorită hranei animalelor cu furaje tratate cu ierbicide. Dar, cel mai serios accident a avut loc în Japonia, în anul 1968, cînd au fost otrăviţi oamenii, ca urmare a scurgerii, într-o fabrică de pasteurizare, a lichidului de transfer de căldură în uleiul de orez.

Firma Bayer a hotărît să întrerupă fabricaţia şi vînzarea clophenului, produs pe bază de bifenili policloruraţi, care este folosit ca plastifiant şi să-l înlocuiască cu alte materiale. Aceste produse de înlocuire, cunoscute sub denumirea de Leromoll—L 2279 şi L 2280, sînt un amestec de hidrocarburi alifatice şi aromatice de sinteză, cu greutate moleculară medie şi caracteristici (persistenţă, compatibilitate şi solubilitate) comparabile cu ale clophenului. Aceste noi substanţe vor fi folosite la fabricarea vopselelor chimic rezistente, cernelurilor de tipar, aditivi pentru răşini şi uleiuri, ca înlocuitori ai bifenililor policloruraţi.

Societatea Monsanto a eliminat utilizarea produselor bazate pe bifenili policloruraţi la fluidele hidraulice rezistente la foc, în favoarea ester fosfaţilor, în timp ce produsul Santotherm FR pentru fluidele de transfer de căldură a fost înlocuit cu produse din seria 55 şi 66 ce nu conţin PCB.

Principala aplicare a bifenililor policloruraţi este la transformatoare ca agent de răcire dielectric şi la condensatoarele tuburilor fluorescente.

2. *La uzinele Nakajo — Japonia, aparţinînd Societăţii Kyowa Gas Chemical, a început producţia semiindustrială a unui nou reactiv intermediar folosit în sinteza produselor farmaceutice, agrochimice, conservanţi sau alţi agenţi biochimici.*

Produsul diaminomaleonitril, pe scurt DAMN, se bazează pe tetramerul acidului cianhidric şi poate fi folosit la sinteza purinelor care constituie componentul principal al acizilor nucleici. De aceea, se aşteaptă ca diaminomaleonitrilul să aibă aplicaţii importante la studiile asupra originii vieţii, deoarece testele biochimice obţinute în derivarea purinelor din DAMN, ca material de pornire, sînt direct aplicabile în înţelegerea ciclurilor vieţii primare. Noua tehnologie privind sinteza diaminomaleonitrilului a fost pusă la punct de Sagami Central Chemical Research Institute din Japonia, patentul de bază al procesului fiind deţinut de Kyowa Gas Chemical şi Nippon Sodal. În principal, procedeul de sinteză al DAMN constă în tetramerizarea acidului cianhidric într-un solvent, de exemplu, dimetilsulfoxidul, în prezenţa unui catalizator, cum ar fi cianura de sodiu. Reacţia are loc la presiune normală şi la temperatura de 60—70 °C, timp de 5 ore, cu un randament ce atinge 70%.

Au fost soluţionate cu succes problemele : controlul reacţiei, care este violentă, recuperarea solventului şi purificarea produsului, astfel încît se prevede o dezvoltare rapidă a utilizării DAMN-ului în sinteza produselor farmaceutice şi biochimice. Compuşii purinei, ca : adenina, guanina, xantina, hipoxantina şi izoguanina, pot fi sintetizaţi din diaminomaleonitril şi astfel se deschide o serie largă de descoperiri a noi produse farmaceutice şi agrochimice.

O altă cale de fabricare a diaminomaleonitrilului a fost elaborată în S.U.A, de Du Pont şi Terra- Marine Bio. Research, şi constă din trei faze principale, şi anume : obţinerea dicianului prin dimerizarea acidului cianhidric ; reacţia dicianului cu o moleculă de acid cianhidric, cu formarea diiminosuccinonitrilului (DISN) şi, în final, diaminomaleonitril din reacţia diiminosuccinonitrilului cu o moleculă de acid cianhidric.

În momentul de faţă, institutul de cercetări menţionat, care a pus la punct noul procedeu de fabricare al DAMN-ului, întreprinde studii pentru a găsi o metodă proprie de fabricare a diiminosuccinonitrilului prin dehidrogenarea diaminomaleonitrilului utilizînd un catalizator nou.

3. *De curînd, Societatea Conserve Inc. a dat în funcţiune la Nichols — Florida prima instalaţie de fosfat monoamoniacal (MAP) din ţară fabricat după procedeul englez Minifos. Majoritatea producţiei de fosfat monoamoniacal care este de 200000 t/an va fi exportată în ţări din America de Sud, Africa şi Europa, unde se va utiliza la obţinerea îngrăşămintelor complexe NPK prin amestecarea cu uree şi clorură de potasiu, urmată de granulare. În S.U.A. se preferă amestecarea componenţilor granulaţi în prealabil şi se optează pentru fosfatul diamoniacal (DAP), din cauza mărimii diametrului granulelor de 2—4 mm, în comparaţie cu fosfatul monoamoniacal (MAP), care este mai pulverulent, particulele acestuia fiind de 0,2—2 mm. Sînt semne însă că fabricanţii de îngrăşăminte din S.U.A. consideră posibilă înlocuirea parţială a acidului fosforic pentru fabricarea fosfatului diamoniacal, cu fosfat monoamoniacal. Acesta din urmă fiind uscat, se va reduce cantitatea de retur la granulare, mărindu-se corespunzător capacitatea de producţie pentru acelaşi echipament. Sînt şi o serie de alte avantaje adiacente pentru a introduce fosfatul monoamoniacal în fabricaţie, ca de exemplu : economii importante la transport ; eficienţă termică ridicată în procesul de obţinere după metoda Fison Minifos ; control mai bun al efluenţilor şi, în special, al celor cu fluor ; valoarea investiţiilor mică.*

Comparînd fosfatul monoamoniacal care are un conţinut de P_2O_5 de 58% cu roca fosfatică care are circa 33%, rezultă că la transport, mai puţin de 2 t fosfat monoamoniacal echivalează cu 3 t rocă. În plus, fosfatul are şi circa 12% azot. Faţă de acidul fosforic concentrat fabricat la mină, pentru o concentraţie în P_2O_5 echivalentă, fosfatul monoamoniacal nu ridică probleme de manipulare şi transport, aşa cum se întîmplă cu acidul, al cărui volum este mai mult de jumătate apă.

Valoarea investiţiilor pentru o unitate de 200 000 t/an se ridică la circa 200 000 $. Procedeul de fabricaţie este relativ simplu şi constă în reacţia acidului fosforic concentrat cu amoniac gaz sau lichid, într-o coloană de oţel inoxidabil în care reactanţii circulă în contracurent. Reacţia are loc la temperatura de 165—170 °C, presiune 2,1 at., timp de 15—20 min. Soluţia concentrată de fosfat monoamoniacal este preluată de la baza coloanei de reacţie şi trecută la vîrful turnului de uscare. Un dispozitiv special de reglare controlează debitul şi dimensiunea particulelor de soluţie pulverizată care vine în contracurent cu aerul cald.
Granulele părăsesc turnul de uscare cu o umiditate de 1—5%.

Faptul că amoniacul şi acidul fosforic rămîn în reactor numai 15 min reprezintă un avantaj mare, şi anume : volum de reacţie redus şi un mai bun control al acestei faze.

4. *În industria chimică, care este unul din poluanţii principali ai mediului înconjurător, s-au efectuat importante cerce-*

tări, în scopul reducerii poluării și a stabilirii unei concentrații-limită de gaze nocive ce pot fi evacuate în atmosferă și care trebuie realizată de către toate fabricile.

Dintre poluanți, bioxidul de sulf deține un loc de frunte, fiind cel mai des menționat.

În mod normal, concentrația în SO_2 a gazelor de emisie de la fabricile de acid sulfuric existente este 2 000—3 000 p.p.m. și ajunge uneori pînă la 5 000 p.p.m. Valoarea de 2 000 p.p.m. echivalează cu circa 12,5 kg/t acid sulfuric produsă. Trei mari instalații construite în ultima vreme asigură, prin metode diferite, limita impusă în S.U.A. de către Agenția pentru protecția mediului înconjurător (EPA), de circa 2,7 kg/t H_2SO_4 fabricată.

Una dintre acestea aparține Societății Titanium Pigments Division și este amplasată la St. Lousi. Cu o capacitate de 300 000 t/an, fabrica utilizează ca materie primă sulful elementar și aplică procedeul Lurgi cu dublă absorbție. După această metodă, o parte din trioxidul de sulf este îndepărtată înainte de a fi completă conversia bioxidului de sulf, ceea ce permite o mai bună oxidare a acestuia, reducîndu-se astfel degajarea la coșul de gaze.

Gazele cu bioxid de sulf rezultate la faza de ardere trec prin patru camere de oxidare, montate în serie. Între a doua și a treia cameră, gazele ce conțin deja trioxid de sulf sînt răcite într-un schimbător de căldură gaz-gaz și apoi spălate cu acid sulfuric într-un turn, pentru reținerea SO_3. Bioxidul de sulf rămas, este apoi oxidat în ultimele două camere. Gradul de conversie realizat este mai mare de 99,5%.

Cea de a doua fabrică de la Linden, New York, cu o capacitate de 200 000 t/an, aparține Societății American Cyanamid și este prima instalație din țară care utilizează procedeul Bayer cu dublă absorbție, materia primă fiind sulful elementar. Conținutul de SO_2 din gazele reziduale de la coș nu depășește 500 p.p.m., încadrîndu-se în legislația în vigoare. Randamentul de conversie depășește 99,5%, valoare considerată cu ani în urmă greu de atins.

A treia instalație, în funcțiune de circa 3 ani, este amplasată la Paulsboro — New York și produce anual 257 000 t. Modul de reducere a bioxidului de sulf din gazele reziduale diferă de cel aplicat la celelalte două fabrici, și anume, în acest caz, se utilizează un sistem de spălare cu o soluție de sulfit-bisulfit, prevăzut și cu un spărgător de ceață.

Pentru a reduce la minimum poluarea, schimbătoarele de căldură gaz-gaz ale celor trei instalații sînt confecționate din aluminiu, aliat cu oțel, pe o adîncime de 0,010 țoli. Acestea au o durată de exploatare de peste 20 de ani, fără a fi necesară curățarea lor, spre deosebire de schimbătoarele obișnuite care se obturează după 2—5 ani.

Prețul de cost mai mare a schimbătoarelor din aluminiu rezistent la difuziunea gazelor este compensat de durata lungă de exploatare, fără cheltuieli suplimentare de întreținere.

5. *Poate cea mai importantă problemă întîlnită în proiectarea unei moderne instalații de amoniac de mare capacitate este găsirea unui proiect de convertizor care să fie realizabil practic și în care să se poată controla adecvat temperatura patului de catalizator.*

Firma F. C. Braun a realizat un sistem de sinteză a amoniacului în care conversia se realizează separat în două convertizoare, față de alte procedee care folosesc un singur convertizor mai mare. Aceasta permite o proiectare mai simplă și folosirea unor reactoare de presiune mai simple.

În S.U.A. funcționează de trei ani o instalație pe baza sistemului Braun, cu rezultate foarte bune.

Proiectarea unor instalații de amoniac de mare capacitate, de tipul celor actuale, pune o serie de probleme inginerești, una din cele mai importante fiind proiectarea convertizorului. Vechiul sistem în care temperatura gazelor de reacție era reglată prin tuburi schimbătoare de căldură, care pătrundeau axial prin catalizator, nu se mai poate folosi la instalații cu o producție mai mare de 700 t/zi; în instalații mai mari este necesară o divizare a catalizatorului în două sau mai multe straturi separate și o răcire eficace între straturi, pentru a se evita creșterea temperaturii la o valoare la care concentrația de echilibru a amoniacului ar scădea sau la care ar sintetiza catalizatorul.

Sistemul Braun abordează complet diferit problema reactorului, realizînd, în loc de două paturi de catalizator în același reactor, două reactoare cu catalizator. Temperatura se reglează cu ajutorul unor schimbătoare de căldură, externe. S-a realizat astfel un reactor mult mai simplu și mai ieftin. Fiindcă structura internă a reactorului este mult mai simplă, nu mai este necesară scoaterea elementelor interne în vederea unor operații de întreținere, nefiind necesare nici deschizăturile corespunzătoare. Catalizatorul poate fi ușor evacuat și înlocuit, iar reactorul poate fi întreținut prin intermediul unor guri de vizitare. Sistemul acesta produce o cantitate maximă de abur de presiune înaltă, este sigur și stabil în exploatare putînd fi pornit și oprit repede.

Convertizorul este alcătuit din două reactoare adiabatice în serie, cu aceeași structură, dar de dimensiuni diferite, patul de catalizator al celui de-al doilea fiind mai adînc decît cel al primului reactor.

Sistemul prezentat este de trei ani în funcțiune într-o instalație 900 t/zi în S.U.A., dînd rezultate satisfăcătoare.

Reactorul a fost instalat și încărcat în martie 1969. Catalizatorul utilizat nu a fost preredus. Încărcarea s-a terminat, cu întreruperi, în zece zile, după care reactorul a fost închis, fiind gata pentru operația inițială. Dacă încărcarea s-ar fi făcut continuu, s-ar fi terminat în patru zile sau mai puțin. Procedeul a fost, în esență, același cu cel folosit la încărcarea convertizoarelor și a metanatorului instalației de reformare.

Catalizatorul a fost redus în iunie 1969. Datorită întreruperilor în alimentarea cu gaz de sinteză, reducerea a durat nouă zile, de la încălzirea schimbătorului de căldură de pornire pînă la producerea primelor cantități de amoniac anhidru. În condiții normale, reducerea se putea realiza în cinci zile sau mai puțin.

În cei trei ani de funcționare nu a apărut nici o problemă mecanică în reactor. S-a ivit doar un defect în recuperatorul de căldură, care a cauzat deranjamente serioase în al doilea reactor. Aceasta s-a întîmplat în timpul primelor trei luni de funcționare. O spărtură în sudura de etanșare a tuburilor recuperatorului de căldură a permis intrarea apei în cel de al doilea reactor, producînd ruperea grătarului de suport al catalizatorului și fisurarea recipientului de catalizator, și necesitînd scoaterea catalizatorului și repararea recipientului. S-au folosit jeturi de apă pentru dislocarea catalizatorului din conul de fund, de lîngă flanșa de fund. Restul de catalizator s-a scurs liber. După scoatere, s-a stropit cu apă, pentru a evita încălzirea prin oxidare. Descărcarea s-a terminat în 8 ore. Reîncărcarea s-a realizat în 20 de ore. Pornirea, inclusiv reducerea noului catalizator, au durat 30 de ore. Catalizatorul înlocuit în al doilea reactor și încărcătura inițială din primul reactor sînt încă în exploatare. Doi ani după pornire, producția este de 115% din capacitatea proiectată, iar după trei ani, de 105%, la o presiune cu 14 at. sub cea proiectată. Pierderea de presiune din reactor este cu 1,8 at. sub valoarea prevăzută.

Menținerea temperaturii de reacție în reactor este deosebit de ușor de realizat. S-a dovedit că nu este necesară depășirea unei temperaturi de 400 °C, în orice fază a sintezei.

Autolimitarea temperaturii gazelor de ieșire a fost, de asemenea, demonstrată în timpul funcționării. Cea mai înaltă temperatură de ieșire a fost de 540 °C, măsurată la ieșirea din primul reactor, cînd funcționarea s-a reluat după o scurtă întrerupere, reactorul fiind încă cald. În acest caz, s-a pornit cu un debit de gaz reprezentînd 25% din debitul normal. Actualmente, temperaturile de ieșire din reactor se mențin la sau sub nivelul prevăzut în proiect, la porniri în condițiile existenței de căldură remanentă, chiar la debite de gaz mai mari.

Dacă instalația se oprește maximum 24 de ore, reactoarele reține suficientă căldură pentru a fi pornite aproape instantaneu, fără intervenția schimbătorului de căldură de pornire. Pornirea la rece necesită circa 6 ore de la introducerea gazului pînă la producerea primelor cantități de amoniac.

6. *În S.U.A. se comercializează două noi lacuri-pulbere pentru acoperiri de sticlă, sticlele astfel acoperite putînd concura mai bine recipientele din materiale plastice. Unul din cele două lacuri este un lac epoxidic pentru acoperiri decorative, celălalt este un lac-pulbere ionomeric pentru protejarea suprafeței sticlei.*

Lacurile-pulbere epoxidice se vînd într-o gamă de culori transparent-lucioase, opace și metalizate. Se așteaptă utilizarea lacurilor, îndeosebi pentru acoperiri de sticle folosite în cosmetică. Lacurile-pulbere epoxidice colorate costă circa 4,40—5,75 dolari/kg, iar culorile metalizate, circa 6,66 dolari/kg.

Lacurile-pulbere ionomerice se folosesc pentru acoperiri de sticle de băuturi de

0,5 l și mai mult. Lacurile se aplică într-un strat cu o grosime de circa 0,1 mm, obținîndu-se o acoperire protectoare transparentă care reduce pericolul spargerii sticlelor. Prețul pentru primele cantități, produse experimental, de lac ionomeric este de 2,22 dolari/kg. Prin acest lac-pulbere ionomeric se completează paleta de lacuri protectoare pentru sticle. Astfel, anul trecut a fost pus în vînzare un lac-pulbere pe baza unui copolimer polietilenic termoplastic. Acest lac-pulbere se aplică electrostatic, într-o grosime de 0,1 mm. Sticlele acoperite sînt cu circa 17% mai ușoare decît cele uzuale, fiindcă grosimea sticlei poate fi redusă. În afară de aceasta, sînt mult mai rezistente decît sticlele uzuale.

7. *Au fost publicate noi detalii în legătură cu procedeul polonez de fabricare a ciclohexanonei din benzen, pus la punct de Institutul pentru industria chimică și adoptat a se aplica în instalațiile industriale de la Tarnow și Pulawy, în curs de realizare.*
În primul stadiu al procesului, benzenul este trecut în ciclohexan prin hidrogenare în fază de vapori, în prezența unui catalizator de nichel. Ciclohexanul rezultat este apoi oxidat cu aer în fază lichidă la presiunea de 7—8 atm. și temperatura de 155 °C.
Ciclohexanul nereacționat este recuperat din produsele lichide de reacție prin distilare și apoi se recirculă. Pentru eliminarea completă a ciclohexanului ce se găsește combinat sub formă de ciclohexilesteri, produsul rămas de la îndepărtarea ciclohexanului se hidrolizează cu vapori de apă sub presiune. Reziduul, care constă din substanța organică pură, poate fi folosit ca materie primă la producerea acidului adipic sau ca plastifiant pentru policlorură de vinil, după esterificare cu 2-etil-hexanol.
După recuperarea acizilor volatili și oxidarea esterilor subprodușî prin spălare cu sodă caustică, produsul sub formă de vapori se usucă. Ciclohexanul rămas împreună cu subprodușii cu punct de fierbere jos sînt recuperați în coloane separate.
În două coloane finale are loc separarea ciclohexanonei, urmată de distilarea ciclohexanolului din reziduu, în a treia coloană. Ciclohexanolul este apoi dehidrogenat la ciclohexanonă, utilizînd catalizator de mare selectivitate, descoperit în cadrul complexului de la Tarnow. Efluenții de la dehidrogenare sînt reciclați la coloanele de rectificare.
Raportul dintre ciclohexanonă și ciclohexanol depinde de exigența procesului de oxidare. În procedeul polonez, această fază are loc în trepte și în acest scop se folosește o baterie de reactoare.
În plus noua metodă aplică o cale îmbunătățită de recuperare a acizilor și a esterilor subprodușî.
Prețul de cost al ciclohexanonei astfel fabricată este de 9000 zl/t față de 20 000 zl/t, cînd se aplică procedeul bazat pe fenol fiind foarte scăzut, în comparație cu prețul global de 300—400 dolari/t.

★

8. *În S.U.A. se experimentează un laser cu neodim cu „pompă solară", pentru comunicări prin sateliți. Noul sistem de laser va fi folosit pentru determinarea posibilității comunicării optice directe via satelit. Puterea produsă este de 5w. Materialul de laser este un granat de ytriu-aluminiu „dopat" cu neodim, care poate fi activat și cu lămpi auxiliare, dacă soarele nu este vizibil.*

★

S-a identificat definitiv elementul 104 de către un colectiv de cercetători de la National Laboratory Oak Ridge, S.U.A. Cercetătorii au bombardat californiu 249 cu nuclee de carbon, la 75 m.e.v., obținînd un izotop al elementului 104, cu numărul de masă 257, identificat prin observarea unor raze X caracteristice. Descoperirea elementului 104 a fost revendicată înainte de cercetătorii sovietici și de cercetătorii americani de la Universitatea Berkeley din California, dar rezultatele cercetărilor au fost contradictorii. Potrivit acestor ultime experimentări, rezultatele obținute de cercetătorii de la Berkeley sînt corecte.

★

În R.F.G. a fost înființată o firmă specializată în îndepărtarea deșeurilor radioactive. Ea oferă centralelor nucleare transportul și condiționarea tuturor deșeurilor radioactive, inclusiv depozitarea lor. Odată cu preluarea deșeurilor, toate riscurile și responsabilitățile trec de partea acestei firme. Este planificată construirea unei instalații de condiționare a deșeurilor, situată în apropierea locului de depozitare la adîncime, lîngă localitatea Asse.

★

La centrul de cercetări nucleare din Karlsruhe, R.F.G., s-a pus în funcțiune, în aprilie 1973, un nou circuit la temperaturi înalte pentru încercări de coroziune sub acțiunea sodiului.
În instalație se va cerceta, pînă în anul 1974, comportarea țevilor de oțel prin care circulă sodiu la 700 °C. Concluziile cercetărilor vor fi folosite pentru alegerea materialului de construcție a elementelor de ardere ale reactorului nuclear.

★

S-a experimentat un nou medicament care aplicat pe piele, stimulează creșterea părului. Acest medicament experimentat în S.U.A., sub numele de Minoxidil, pentru tratamentul hipertensiunii, arteriale se administra oral și determina, totodată, o stimulare a creșterii părului pe tot corpul. Actualmente, s-a ajuns la concluzia că o aplicare topică a medicamentului determină, de asemenea, accelerarea creșterii și înăsprirea părului, dar numai la locul aplicării și fără să influențeze tensiunea sîngelui.

★

S-a obținut un nou vaccin antirabic cu efecte secundare minime. Noul vaccin folosește un virus rabic crescut pe culturi de celule diploidice umane. El produce tot atîția anticorpi, după două injecții, ca și vaccinul uzual, după 14 injecții dureroase. Vaccinul, care încă se mai experimentează, se poate injecta în braț.

★

La Institutul pentru Farmacologie și Toxicologie a Academiei de Științe Medicale din Erfurt (R.D.G.), s-a reușit producerea unor trombostatice noi și se caută, în continuare, noi căi terapeutice de aplicare a acestora. Cercetătorii se ocupă atît de anticoagulanți care împiedică apariția trombozelor, cît și de enzime fibrinolitice care dizolvă sîngele deja coagulat.
Una din preocupările de bază ale cercetătorilor institutului, construit cu ajutor sovietic, constă în obținerea unor substanțe active în diagnosticul și tratamentul deranjamentelor de coagulare a sîngelui.

★

S-au fabricat dezinfectanți formaldehidici cu miros și vapori neiritanți, prin dizolvarea paraformaldehidei în glicerină, etilenglicol sau propilenglicol. Încercările de laborator au arătat că noii dezinfectanți sînt activi împotriva celulelor vegetative microbiene și, totodată, prezintă acțiunea dezinfectanților formaldehidici convenționali, obținuți prin dizolvarea paraformaldehidei în apă.

★

În Japonia, s-a început studiul fabricării directe a oțelului. Coordonat de Ministerul Comerțului Internațional și Industriei, programul de cercetare este susținut de laboratoare industriale, universitare și guvernamentale și orientat spre nevoile naționale specifice. Cercetarea, care costă 27,5 mil. dolari și este eșalonată pe 6 ani, are ca scop punerea la punct a unei tehnologii pentru o producție de 2000 t metrice/zi, folosind un cuptor de reducere directă răcit cu heliu, agentul de reducere fiind un gaz la temperaturi înalte.

★

În Franța, s-a obținut pentru prima dată un lubrifiant sintetic pe bază de poliglicoli. Produsul este rodul unor cercetări de 6 ani și a unor încercări timp de 3 ani pe automobile. Rezultatele obținute au fost excelente.
Punctul de plecare al cercetărilor a fost considerentul că posibilitățile de îmbunătățire a lubrifianților uzuali pe bază de uleiuri minerale sînt reduse.
Se construiește, deocamdată, o instalație cu o capacitate de 1000 t/an pentru obținerea produsului. Capacitatea este relativ mică, fiindcă produsul este încă prea scump. Cu ajutorul noului lubrifiant se vor satisface și considerente de protecția mediului înconjurător, fiindcă nu sînt necesari aditivi pe bază de plumb. Se prevede, în viitor, asigurarea de capacități care să acopere și cererile de export.

★

Brichete realizate din cenușă zburătoare au fost puse în vînzare în Canada. Producția a atins cifra de 6 milioane brichete obținute din cenușă zburătoare și cenușă reziduală de la o termocentrală apropiată de uzina de brichetare. Brichetele se folosesc îndeosebi la pavaj.

★

În Anglia, a fost obținut un surogat de tutun bazat pe celuloză din lemn. Țigările, conținînd 20% din noul material, vor produce cu 20% mai puține gudroane și

nicotină decît ţigările obişnuite. Noul surogat de tutun a fost examinat de forurile guvernamentale engleze respective, interesate în reducerea toxicităţii ţigărilor. Se va construi, în curînd, în Scoţia, o instalaţie de producere a surogatului de tutun, cu o capacitate de circa 10160 t/an, investiţiile cifrîndu-se la 26 mil. dolari.

★

În S.U.A., se experimentează, la nivel-pilot, un nou procedeu de obţinere a anhidridei maleice, folosind n-butenă ca materie primă. Este vorba de un procedeu catalitic într-o singură treaptă, superior procedeelor care folosesc benzen sau butan ca materie primă, întrucît asigură randamente înalte, investiţii şi costuri de exploatare mai scăzute. Nu se dau date despre catalizator.

★

În Elveţia, s-a pus la punct obţinerea unui nou auxiliar pentru industria hîrtiei, folosit pentru uşurarea fabricării hîrtiei crep tissue şi a altor tipuri. Auxiliarul uşurează calandrarea, reduce „lipirea" şi „destrămarea" hîrtiei crep pe cilindri de uscare, fără să reducă rezistenţa la rupere. Totodată, are o acţiune antistatică şi asigură desfăşurarea fără deranjamente a procesului tehnologic. Nu influenţează acţiunea agenţilor de albire.
Hîrtia obţinută cu noul auxiliar se remarcă prin tuşeul moale şi printr-o constanţă deosebită a calităţii de crep.

★

Larvele de muşte din vaci pot fi stîrpite cu ajutorul unui insecticid ce se adaugă hranei animalelor, s-a anunţat recent la un congres cu temă agricolă din S.U.A. Insecticidul, un organofosfat numit Stirofos, se aplică sub formă de spray şi va fi, în prealabil, supus aprobării organelor de resort federale, înainte de a fi folosit ca aditiv de hrană larvicid.

★

Reprezentanţi ai producătorilor de fosfat brut din S.U.A., Maroc, Tunisia, Algeria, Senegal, Togo, Iordania şi a unor insule din Oceanul Pacific au înfiinţat un „Institut Mondial al Fosfaţilor" (Institut Mondial des Phosphates), la o recentă întrunire ţinută în capitala Marocului. Sarcina institutului este de a promova producţia şi consumul de fosfaţi, de a furniza informaţii legate de industria producătoare de fosfaţi şi de a sprijini cercetarea.

Am reţinut pentru dumneavoastră

Industria de îngrăşăminte a Uniunii Sovietice este în plină dezvoltare. Conform prevederilor, în cursul actualului plan cincinal producţia totală de îngrăşăminte, exprimată în produse-standard cu următoarele concentraţii; 20,5% azot, pentru îngrăşăminte cu azot, 19% P_2O_5, pentru roca fosfatică, 18,7% P_2O_5, pentru îngrăşăminte fosfatice şi 41,6%, pentru îngrăşăminte potasice, urmează să crească cu 38 milioane tone, atingînd în anul 1975 90 milioane tone.
În anul 1972, 48,5% din producţia de îngrăşăminte o reprezintă îngrăşămintele cu azot. În anii 1971 şi 1972 producţia totală de îngrăşăminte a Uniunii Sovietice a atins 127,4 mil. t. în paralel cu creşterea producţiei îmbunătăţindu-se simţitor şi calitatea produselor. Astfel, concentraţia medie a îngrăşămintelor în substanţe nutritive a crescut de la 29,4 la 32%, iar ponderea îngrăşămintelor concentrate şi compuse a atins 67% din totalul producţiei.
În anul 1975 nivelul producţiei de îngrăşăminte cu azot va atinge 39,2 mil. t, respectiv 43,5% din volumul producţiei. 80% din volumul producţiei de îngrăşăminte cu azot vor fi îngrăşăminte concentrate sau complexe, fapt ce va permite atingerea, unei concentraţii medii în substanţe nutritive de 36%, la întreaga producţie a anului 1975. O privire retrospectivă duce la concluzia că industria îngrăşămintelor cu azot a Uniunii Sovietice a cunoscut în ultimii ani cea mai dinamică dezvoltare. Astfel, producţia de azot a crescut de la 2,5 mil. t în anul 1965, la 4,9 mil. t în anul 1970 şi, respectiv, 6 mil. t în anul 1972. Deşi azotatul de amoniu are ponderea cea mai mare, în ultimii ani ureea şi îngrăşămintele complexe au cunoscut cei mai mari indici de creştere ai producţiei. Ca urmare a acestei dezvoltări, ponderea producţiei de azotat de amoniu, în totalul producţiei de îngrăşăminte cu azot, a scăzut de la 51% în anul 1968 la 44% în anul 1970 şi, respectiv, 40% în anul 1971.
Dintre îngrăşămintele cu azot, ureea a cunoscut cea mai dinamică creştere. Între anii 1969 şi 1971 producţia de uree a crescut de peste două ori, atingînd, în acest ultim an, o pondere de peste 29% din totalul producţiei de îngrăşăminte cu azot. În ceea ce priveşte îngrăşămintele complexe, în anul 1970 volumul producţiei a atins aproximativ 3 mil. t, din care, circa 50% a reprezentat-o amonfosul, respectiv un fosfat monoamoniacal cu un conţinut de N : P_2O_5 de 11,5 : 49. Producţia de îngrăşăminte complexe s-a dublat în anii 1971—1972, sortimentele principale fiind nitrofoska, cu un conţinut în elemente nutritive de 11—11—11, 12—12—12 şi 16—16—16, nitroamofosca, cu 17—17—17 şi nitroamosfos cu 22,9—24,8—0.

În R.S.S. Lituaniană în anul 1967 s-a început fabricarea de îngrăşăminte complexe lichide de tipul 9—9—9 şi 3,5—10—10. Experienţele efectuate au dus la concluzia că îngrăşămintele lichide complexe au avantaje economice vădite, în ceea ce priveşte fabricaţia, cît şi depozitarea şi aplicaţiile în sol, în comparaţia cu îngrăşămintele complexe solide cu concentraţii asemănătoare.

În R. S. S. Ucraineană s-a experimentat folosirea, cu rezultate foarte bune, a amoniacului lichid şi a soluţiei de amoniac cu 20,5% N, fapt ce va acorda o prioritate importantă dezvoltării producţiei de amoniac anhidru pentru aplicare directă. În acest sens, în anul 1972 producţia de amoniac anhidru, în acest scop, a crescut de cinci ori în comparaţie cu anul 1970. La Combinatul Chimic de la Severvodoneţc din Ucraina se produce o soluţie de uree şi carbonat de amoniu cu un conţinut de 29—32% N, a cărui depozitare şi aplicare în sol este identică cu cea a soluţiei de amoniac, îngrăşămîntul fabricat prezentînd, în comparaţie cu soluţia amoniacală, avantajul că nu este corosiv şi nu se solidifică iarna. Sulfatul de amoniu, a cărui producţie a atins, în anul 1971, 518 000 t, are o dinamică lentă determinată, în principal, de dinamica producţiei de caprolactamă, de unde rezultă ca produs secundar. Producţia de caprolactamă, care a atins 148 000 t în anul 1970, urmează să crească la 300 000 t în anul 1975. Se apreciază că noile tehnologii folosite la fabricarea caprolactamei vor reduce cantităţile de sulfat de amoniu rezultate ca subprodus, în comparaţie cu tehnologiile folosite în prezent.

Producția de îngrășăminte cu azot, din care a fost exclusă producția de produse chimice destinate altor scopuri, a cunoscut în Uniunea Sovietică, în perioada 1965—1972, următoarea dinamică:

	1965	1968	1970	1971	1972
Sulfat de amoniu	247000	325000	356000	518000	475000
Uree	315000	665000	1338000	1603000	1819000
Azotat de amoniu	1468000	1915000	2172000	2219000	2420000
Îngrășăminte lichide cu azot	387000	730000	732000	734000	717000
Îngrășăminte complexe	25000	100000	181000	387000	522000
Alte îngrășăminte	30000	32000	102000	49000	30000

În ultimii șapte ani, capacitatea de producție a industriei îngrășămintelor chimice din Uniunea Sovietică a crescut cu 43 mil. t. În anii 1971 și 1972 s-au pus în funcțiune instalații de îngrășăminte cu o capacitate de producție totală de 10,2 mil. t. iar în anul 1973, instalații cu o capacitate de producție de 9,5 mil. t. Pentru a se putea forma o imagine mai completă asupra dinamicii de dezvoltare a industriei de îngrășăminte din Uniunea Sovietică în anul 1973, trebuie arătat că, în timp ce pe ansamblul industriei chimice și petrochimice creșterea volumului de investiții, în acest an, a fost de 40%, în comparație cu anul 1972, în industria îngrășămintelor chimice această creștere a atins 80%. În actualul plan cincinal s-au alocat acestui sector 14 miliarde de ruble, o sumă dublă față de cincinalul anterior (1965—1970). În anii 1970—1971 s-au încheiat contracte cu firma japoneză Toyo Engineering în valoare de 131 mil. dolari. În cadrul acestor contracte se prevede construirea a nouă linii de amoniac de cîte 1350/t/zi fiecare pe tehnologia Kellog. Livrarea utilajelor a început în anul 1972 și în luna ianuarie 1973 a fost pusă în funcțiune prima instalație la Nevinomisk. Alte instalații urmează a fi puse în funcțiune la Novomoskovsk, Novgorod și Severodonetk.

Un alt contract important a fost încheiat în luna iulie 1972 cu firma nord-americană Occidental Petroleum Corp., care se obligă să livreze tehnologie și utilaje în valoare de 400 mil. dolari pentru o instalație de acid superfosforic, a unui complex de îngrășăminte cuprinzînd 8 linii de amoniac cu o capacitate de producție de 4 milioane t/an, precum și două linii de uree cu o capacitate de producție de 1 mil t/an. Acest complex se construiește la Kuibîșev. Plata acestui complex se va realiza în exporturi de amoniac, uree și potasă.

În prezent, se studiază posibilitatea construirii unei instalații de amoniac de 4500 t/zi la Kuibîșev. În paralel cu construcția de linii tehnologice de amoniac sub licență Kellog, se prevede construirea de linii de 1500 t/zi amoniac pe tehnologie proprie. De asemenea, se reproduc instalații existente, ca de exemplu, cea de la Cerkassi, cu o capacitate de producție de 1200 t/zi, alcătuită din două linii a 600 t/zi, livrată de Ensa pe licență Foster Wheeler.

Toate instalațiile noi de amoniac folosesc ca materie primă gazul metan, cu excepția celor de la Serepoveț și Crivoikog, care produc amoniac pe bază de cărbuni.

În acest an, la Rovno în Ucraina, s-a pus în funcțiune o linie de amoniac de 300 000 t/an. La Kuibîșev s-au reconstruit și s-au extins, anul trecut, instalațiile de amoniac și uree și s-a construit și o instalație de caprolactamă.

În primii ani ai actualului deceniu s-au construit următoarele uzini de îngrășăminte complexe: Nevinomisk, cu o capacitate de producție de 460 000 t/an, Novomoskovsk, cu o capacitate de producție de 495 000 t/an, Kuibîșev, cu o capacitate de producție de 460 000 t/an și Voskresensk, cu o capacitate de producție de 594 000 t/an. Instalația de la Vinița, care producea nitrofosfați granulați, a trecut, începînd din anul 1971, și la fabricarea altor îngrășăminte complexe. La Tula se construiește o uzină cu o capacitate de producție de 600 000 t/an nitroamosfosca. Pînă la sfîrșitul acestui plan cincinal, la Voskresensk se va pune în funcțiune o instalație de îngrășăminte complexe, care va înlocui vechiul profil de fabricație de făină de fosforite și de superfosfat simplu. La Combinatul chimic de la Sumi se construiește o nouă linie de amosfos. Pînă la sfîrșitul anului viitor, vor fi puse în funcțiune noi linii de îngrășăminte complexe la Amolic, Chingisep și Uvarova. Instalațiile de la Chingisep sînt realizate pe linie CAER o parte, din producție urmînd a fi exportată în R. P. Ungară și în R. D. Germană.

Prin investițiile suplimentare acordate combinatului de la Severodonetc, estimate la 200 milioane ruble, producția totală de îngrășăminte a acestei platforme va crește, pînă în anul 1975, la 4 mil. t anual. Pentru realizarea acestei capacități sînt prevăzute, printre altele, două linii de amoniac Kellog de cîte 1360 t/zi fiecare, o instalație de 20 000 t/an caprolactamă și o instalație de metanol.

Metanolul devine un produs de foarte mare tonaj, datorită posibilităților de utilizare a acestuia drept combustibil. El constituie, sub denumirea de combustibil chimic lichid (LCF), un produs care, alături de gazul natural lichefiat (LNG), este un produs foarte interesant în perspectiva crizei mondiale de combustibili lichizi.

Datorită faptului că majoritatea zăcămintelor mari de gaze naturale se găsesc în regiuni care nu sînt în același timp cele mai mari consumatoare de energie, cum sînt Africa de Nord, Orientul Mijlociu, Golful Persic, Alaska, America de Sud, Australia și Indonezia, se pune problema transportului acestora spre regiunile mari consumatoare în condiții economice, și nu lichefiate. Pornind de la această premisă, s-a emis ipoteza transportării gazelor naturale sub formă de metanol brut care nu necesită cheltuielile de transport ale gazelor lichefiate. Această posibilitate este studiată în Japonia, S.U.A., precum și în alte state în care criza de combustibil se face din ce în ce mai resimțită.

Dintre procedeele de sinteză a metanolului folosite, în prezent procedeul de joasă presiune aparținînd companiei I.C.I. pare a fi cel mai avantajos, fapt pentru care acest procedeu este aplicat în peste 85% din instalațiile existente sau în curs de construcție pe plan mondial.

În acest procedeu, gazul natural desulfurat și preîncălzit este amestecat cu aburi proveniți de la turbina ce acționează compresorul gazelor de sinteză, Amestecul este supus unui proces de reformare, de unde rezultă un amestec de oxid de carbon, bioxid de carbon și hidrogen, precum și urme de metan. Procedeul de joasă presiune prezintă avantajul că permite obținerea economică a metanolului fără să necesite recuperarea bioxidului de carbon de la cuptorul de reformare. Acest avantaj este creat prin folosirea unui nou catalizator care permite sinteza metanolului la presiuni și temperaturi mai coborîte decît în vechile instalații. Procedeul I.C.I. funcționează la temperatura de 230°C, la care reacțiile secundare sînt minime, și la care metanarea este, de asemenea, foarte redusă. Hidrogenul nereacționat este purjat din bucla de sinteză, după comprimarea împreună cu metanolul introdus în gazul de sinteză. După reformare, gazele sînt răcite și comprimate cu ajutorul unui compresor centrifugal la 105 at. Apoi ele sînt amestecate cu gazele nereacționate, recirculate din bucla de sinteză și trecute printr-un schimbător de căldură la reactor. În reactor, are loc conversia exotermă a gazelor la metanol. Menținerea temperaturii de reacție se realizează prin injectarea unui gaz de răcire.

Metanolul brut, conținînd 18—20% apă și mici cantități de impurități, este condensat și separat de amestecul de gaze rezultat din reactor. Gazele dizolvate în metanolul brut sînt eliminate prin depresionarea acestuia, iar apa și alte produse volatile sînt separate prin distilare. Aburul necesar acționării turbinelor compresoarelor se obține din gazele secundare de la reformare.

Metanolul brut destinat a fi utilizat drept combustibil se poate fabrica în instalații de 1000—2000 t/zi și se studiază posibilitatea realizării unei linii tehnologice de 5000 t/zi.

Eficiența metanolului sub formă de LCF, în comparație cu gazele naturale lichefiate LNG, rezultă din următoarele costuri exprimate în dolari, în cazul unei aprovizionări zilnice cu 25 000 t de combustibil ce trebuie transportat 6200 de mile.

	L. C F.	L. N. G.
Investiții la sursa de aprovizionare	295 000 000	210 000 000
Investiții în transport	210 000 000	480 000 000
Investiții pentru depozitare și distribuție la beneficiar	25 000 000	70 000 000
Total investiții	530 000 000	760 000 000

Din această comparație rezultă că, în timp ce investițiile necesare fabricării metanolului sînt cu 40% mai mari decît cele necesare lichefierii gazelor naturale, investițiile necesare transportului pe mare a gazelor naturale lichefiate sînt de peste 2,2 ori mai mari decît cele necesare pentru transportul metanolului, iar cele pentru depozitare și distribuție la consumator sînt aproape de trei ori mai mari în cazul gazelor lichefiate decît în cazul metanolului, așa că pe total, investițiile sînt cu 50% mai mari în cazul gazelor lichefiate.
În ipoteza unor platforme industriale mari conținînd cinci linii de metanol cu o capacitate de producție de 5000 t/zi fiecare, indicatorii principali ai investiției sînt următorii:

Volumul investiției la limita bateriei		235 000 000 $
Investiții conexe		60 000 000 $
Total investiții		295 000 000 $
Costuri de producție	Dolari/an	cenți/milion BTU
— materii prime		20,0
— manoperă	750 000	
— întreținere	7 050 000	4,7
— cheltuieli generale de întreprindere	5 500 000	
— asigurări	4 400 000	
— taxe	26 500 000	
— dobînzi	23 600 000	36,1
— amortizări	36 800 000	22,2
Total preț de cost		83,0

Acest calcul nu are numai o valoare teoretică. Firma nord-americană Houston Natural Gas proiectează în prezent o instalație de metanol cu o capacitate de producție de 10 000 t/zi, alcătuită din patru linii tehnologice, ce urmează a fi construite în Arabia Saudită. Costul acestei instalații este estimată la 200 milioane dolari. Instalația este prevăzută a intra în funcțiune în anul 1976. Procedeul tehnologic ce va fi utilizat este procedeul ICI de joasă presiune, iar ca materii prime vor fi folosite gazele de sondă. Prețul de vînzare al metanolului rezultat din această instalație va reveni la 1,10—1,20 dolari pe milion BTU franco porturi nord-americane de pe coasta de est, respectiv 6—7 cenți pe galon, preț ce este inferior prețului propanului, în același punct de livrare. Economiștii nord-americani apreciază că acest metanol importat va fi destinat exclusiv întrebuințării drept combustibil, întrucît lansarea pe piața nord-americană în alte scopuri ar periclita funcționarea actualelor instalații de metanol din S.U.A., de capacitate mai mică.
Inițiative similare se manifestă și în alte țări. Astfel, în Trinidad se analizează posibilitatea construirii unei instalații de 3000 t/zi, tot în scopuri combustibile, iar în Venezuela s-a propus construcția unei instalații de metanol de 15 000 t/zi, la un cost al investiției de 200 milioane dolari. Aceste aspecte determină pe unii experți să aprecieze că pînă la sfîrșitul acestui deceniu metanolul va ajunge un combustibil de mare tonaj.

Progresele tehnologice cele mai importante realizate în cursul anului 1972 în industria îngrășămintelor chimice pot fi prezentate succint, după cum urmează:
Pe linia îngrășămintelor cu azot cu solubilizare lentă s-a căutat un produs, care, aplicat sub formă de peliculă, să asigure evitarea aglomerării particulelor în timpul depozitării îngrășămintelor, iar după aplicarea în sol, să asigure o întîrziere a dizolvării acestora. Printre toate produsele încercate de către Compania vest-germană Degussa, care să satisfacă ambele condiții, oxamida s-a dovedit a da cele mai bune rezultate. Granulele de azotat de amoniu conținînd oxamidă nu au o peliculă pe suprafața lor, ci un schelet de rășină ureoformaldehidică. Acest schelet se formează amestecînd oxamida cu ureea, paraformaldehida și azotat de amoniu, acesta neputînd depăși 50% din greutatea întregului amestec. În timpul procesului de granulare, ureea reacționează cu formaldehida și, pentru terminarea reacției, granulele sînt menținute la temperatura de 80—100°C cîteva ore, temperatură ce se realizează cu ușurință, dacă compoziția masei este ușor acidă. Granulele astfel formate au o rezistență mare la compresiune, nu se aglomerează și au proprietăți bune de curgere.

În fabricarea îngrășămintelor mixte pe bază de uree și superfosfat simplu sau triplu există binecunoscuta dificultate de depozitare, datorită faptului că după cîteva zile de la fabricație, acestea se aglomerează în masă, datorită formării unui aduct între fosfatul monocalcic și uree și degajare de apă, în care o parte din uree se dizolvă. În afară de aceasta, în cantități mici ureea se hidrolizează în prezența mediului acid din superfosfat. Printre produsele folosite pentru a reduce tendința de aglomerare a ureei în amestec cu superfosfatul este și fosfatul monocalcic anhidru. De asemenea, s-au folosit fosfat monoamonic, fosfat diamonic, sulfat de potasiu și sulfat de amoniu. Dintre toți antiaglomeranții încercați, sulfatul de amoniu s-a dovedit a fi cel mai indicat. Aceasta se datorește faptului că sulfatul de amoniu reacționează cu fosfatul moncalcic în prezența umidității libere și cu sulfatul de calciu existent în superfosfat, cu formarea unui sulfat dublu de calciu și amoniu hidratat.
Un grup de cercetători indieni au studiat tehnologia de aplicare a sulfatului de amoniu la fabricarea îngrășămintelor mixte granulate de uree-superfosfat. Experimentările s-au efectuat la temperatura mediului ambiant, pentru a elimina dificultățile rezultînd din înmuierea amestecurilor la temperaturi ridicate. Pentru obținerea unor rezultate optime, s-a constatat că conținutul în umiditate a amestecului trebuie să fie între 10 și 15%. Procedeul constă în amestecarea sulfatului de amoniu cu superfosfatul și adăugarea ureei numai după ce primii doi componenți au format un amestec omogen. Amestecul astfel preparat a fost apoi granulat, uscat la temperatura obișnuită și apoi, cu un curent de aer, la temperatura de 40—60°C.
Îngrășămintele astfel preparate nu se aglomerează și după o perioadă de depozitare de trei luni de zile s-a dovedit că nu au prezentat pierderi sensibile de azot sau de P_2O_5 solubil. O problemă deosebit de acută la fabricarea îngrășămintelor cu azot, pentru care nu se poate afirma că există soluții cu totul satisfăcătoare, este cea a gazelor reziduale de la instalațiile de acid azotic. Dacă gazele reziduale nu sînt tratate, conținutul în oxizi de azot al acestora variază între 1500 și 3000 părți la milion. Această concentrație reprezintă de fapt 2—3% din întreaga producție a instalației, situație în care ar fi trebuit să se pună problema îmbunătățirii condițiilor de adsorbție. Calculele economice dovedesc, însă, că dezvoltarea adsorbției nu este rentabilă și, ca atare, aceste gaze sînt dispersate în atmosferă.
Acțiunea largă de protejare a mediului înconjurător, ce se desfășoară tot mai intens în ultimii ani, a impus limite tot mai reduse de noxe, într-o serie de state, situație în care fabricanții de acid azotic sînt constrînși să găsească o soluție. În Anglia, de exemplu, s-a introdus recent o lege prin care gazele reziduale ale instalațiilor de acid azotic nu pot să conțină mai mult de 1000 p.p.m. oxizi de azot respectiv circa 2 g N/m^3 măsurat ca NO. În R. F. Germania se speră că limita maximă se va legifera în cazul gazelor reziduale ale instalațiilor de acid azotic la 2,5 g/m^3 NO echivalent cu 1860 p.p.m., limită și se va reduce pînă în anul 1980 la 1 g/m^3 (740 p.p.m.). Normele engleze prevăd, în plus, că gazele reziduale trebuie să fie virtual, fără culoare. Astfel de norme și altele asemănătoare au generat ample studii și discuții, ale căror rezultate sînt rezumate în rîndurile ce urmează:

— Unul din cele mai simple și, totodată, mai vechi procedee de reducere a noxelor de oxizi de azot constă din absorbția gazelor reziduale într-o soluție de hidroxid de sodiu. Prin absorbție se formează un amestec de nitrit și nitrat de sodiu. Metoda s-a aplicat la instalațiile vechi de acid azotic, ale căror gaze reziduale aveau concentrații mari de oxizi de azot. Instalațiile noi, cu un conținut mai redus de oxizi de azot, nu pot aplica această metodă, întrucît este ineficientă, iar soluția de nitrit-nitrat rezultată, lipsită de utilizări, crează, de asemenea, dificultăți tot în problema poluării mediului înconjurător. De aceea, lucrările mai recente în acest domeniu s-au axat pe găsirea unor metode de eliminare a oxizilor de azot care să nu ducă la produse secundare ce trebuie eliminate din instalație sub o formă sau alta. Cea mai atractivă metodă pare a fi adsorbția fizică a oxizilor de azot pe site moleculare de unde aceștia pot fi desorbiți periodic și retrimiși în instalație de acid azotic, unde pot fi valorificați. Concentrația relativ mică în oxizi de azot a gazelor reziduale impune, însă, vehicularea prin site moleculare a unui volum uriaș de gaze, fapt ce face neeconomic procedeul.

— Un alt grup de metode ce apare mai realist din punct de vedere economic este acela bazat pe reducerea oxizilor de

azot sau pe arderea produselor rezultate. Pentru reducerea oxizilor de azot sau pentru ardere se pot folosi hidrocarburi lichide sau gaze naturale. Dintre procedeele noi folosite este de menţionat un procedeu de reducere catalitică, pus la punct de societatea vest-germană Hamburger Gaswerke şi licenţiat de Didier Engineering, care a pus la punct procedeul pe scară industrială. Procedeul Didier înlătură dezavantajele celorlalte procedee de reducere a oxizilor de azot cu ajutorul hidrocarburilor lichide, şi anume formarea de oxid de carbon, datorită lipsei de oxigen în procesul de combustie.

În procedeul Didier se foloseşte, ca agent de reducere al oxizilor de azot, amoniacul, cu formare de azot elementar şi vapori de apă. Reacţia de reducere a oxizilor de azot cu ajutorul amoniacului decurge la temperaturi între 250 şi 300°C şi la presiunea atmosferică sau la presiuni mai mari. În instalaţia-pilot construită pe baza acestui procedeu s-au folosit gaze reziduale cu un conţinut de 1500—2000 p.p.m. oxizi de azot şi, după reducerea cu amoniac, conţinutul în oxizi de azot al gazelor reziduale a scăzut la 10—300 p.p.m., valori ce se situează mult sub limitele prescrise în R. F. Germania, la nivelul anului 1980.

Pe scară semiindustrială, procedeul HGW-Didier a fost experimentat la o instalaţie de acid azotic de presiune medie de la Gleen-Olanda, aparţinînd societăţii D S M, unde debitul de gaze reziduale este de 1000 Nm^3/oră. În prezent, procedeul HGW-Didier este aplicat la o instalaţie ce are de prelucrat 22000 Nm^3/oră la presiunea de 5 at., cu un conţinut de oxizi de azot de 1500—2000 p.p.m., pentru a reduce concentraţia acestora la 220 p.p.m.

Autorii procedeului studiază în prezent, în cazul instalaţiilor de acid azotic de mare capacitate, posibilitatea valorificării căldurii rezultate, precum şi posibilitatea aplicării acestui procedeu la gazele reziduale rezultate de la marile centrale termoelectrice.

Se afirmă de către autori că procedeul Didier prezintă trei avantaje principale, şi anume:

— nu există pericolul otrăvirii cu sulf a catalizatorului folosit, întrucît amoniacul folosit ca agent de reducere nu conţine sulf, aşa cum conţin, în mod inerent, hidrocarburile lichide folosite în procedeele convenţionale;

— catalizatorul folosit, trioxidul de crom, este ieftin şi rezistent;

— amoniacul reacţionează cu oxizii de azot, chiar şi în prezenţa oxigenului, fără să se producă produse secundare nocive sau să fie necesar, un exces de amoniac, în cazul prezenţei oxigenului.

Procedeul Didier se poate aplica direct la orice instalaţie existentă de acid azotic, preluînd gazele reziduale de la absorber, cu un conţinut uzual de 1200—2000 p.p.m. În această situaţie, instalaţiei de acid azotic existente, i se adaugă o cameră de combustie şi un schimbător de căldură, pentru aducerea gazelor reziduale la temperatura potrivită.

Pe baza datelor experimentale obţinute, se afirmă că prin aplicarea procedeului Didier preţul de cost al tonei de acid azotic creşte cu 1,50—2,00 mărci vest-germane, în funcţie de preţul amoniacului, a capacităţii de producţie şi a duratei de amortizare a instalaţiei. În cazul unei instalaţii de acid azotic ce foloseşte procedeul Stamicarbon şi produce acid azotic de 60%, concentraţia în gaze reziduale se reduce de la 1200 p.p.m. la 200 p.p.m. oxizi de azot.

— În domeniul catalizatorilor pentru industria amoniacului, cercetările efectuate de grupul indian Fertilizer Corporation au dus la rezultate interesante ce au fost aplicate la dezvoltarea instalaţiilor de amoniac de la Barauni şi Namrup. Catalizatorii folosiţi la reformarea gazului natural în procedeele convenţionale sînt, în general, oxizi de nichel pe suport de alumină, conţinînd şi mici cantităţi de promotori. Acest catalizator se degradează rapid din punct de vedere mecanic, dacă, în locul gazelor naturale, se folosesc, ca sursă de hidrogen, hidrocarburi lichide. În plus, pe suprafaţa catalizatorului se formează depozite de carbon, care micşorează activitatea acestora. Din cercetările grupului indian sus-menţionat, s-a ajuns la concluzia că prin adaosul de oxid de calciu pe suprafaţa catalizatorului rezistenţa fizică a acestuia creşte, iar formarea depozitelor de carbon pe suprafaţă se reduce simţitor. Efectul practic al oxidului de calciu constă în reducerea suprafeţii specifice şi a porozităţii iniţiale a catalizatorului. În aceste condiţii, reacţiile de cracare au loc cu mai multă uşurinţă, datorită afinităţii mai mari faţă de vaporii de apă a noului catalizator, în comparaţie cu cel nemodificat. Din experimentările efectuate atît pe scară de laborator, cît şi pe scară industrială, rezultă că cele mai bune rezultate se obţin la un conţinut de oxid de calciu de 8%. Din aceleaşi experimentări, rezultă că şi în cazul folosirii unor cantităţi mai mari de oxid de calciu, proprietăţile noului catalizator se menţin.

★

Consumul mondial de îngrăşăminte cu azot a marcat în perioada 1972/1973 o creştere de 5,3% atingînd 35,3 mil. t elemente nutritive. Această creştere este mai redusă decît cea atinsă în perioada 1971/1972, care a fost de 6,3%. Pe regiuni geografice principale, consumul de îngrăşăminte de azot exprimat în mii tone elemente nutritive a fost următorul în perioada 1972/1973.

Europa de răsărit	9230
Europa de vest	7370
America de nord	7930
America centrală	955
America de sud	720
Africa	1100
Asia	7800
Oceania	170

Din examinarea cifrelor de mai sus, rezultă că cel mai mare consumator de îngrăşăminte cu azot îl constituie ţările socialiste din răsăritul Europei, marcînd un indice de creştere de 7%, în raport cu anul anterior.

În Uniunea Sovietică consumul de îngrăşăminte cu azot a crescut într-un ritm deosebit în ultimii ani, de la 3,4 milioane tone N în anul 1968 la 4,6 milioane tone în anul 1970 şi, respectiv, 5,6 milioane tone în anul 1972. Dinamica consumului de îngrăşăminte al Uniunii Sovietice în mii tone azot în perioada 1965—1971 a fost următoarea:

	1965	1968	1971
Sulfat de amoniu	137	149	342
Uree	326	536	1486
Azotat de amoniu	1374	1964	2184
Îngrăşăminte lichide	368	723	734
Îngrăşăminte complexe	30	89	387
Alte îngrăşăminte	55	39	49

Din examinarea acestor cifre, rezultă că cele mai spectaculoase creşteri de consum se întîlnesc la uree şi la îngrăşămintele complexe, iar în anii care urmează se va extinde considerabil consumul de amoniac anhidru, în mod deosebit după anul 1975. Aplicarea îngrăşămintelor chimice în Uniunea Sovietică se face pe baza unor ample cercetări agrochimice. În acest sens, Uniunea Sovietică dispune de 197 laboratoare zonale deservite de 1100 specialişti care stabilesc, în funcţie de natura solului, de condiţiile climaterice şi de culturile prevăzute, sortimentul şi cantităţile de îngrăşăminte chimice ce prezintă cea mai mare eficienţă. Ca urmare a acestei activităţi, eficienţa economică a îngrăşămintelor chimice a crescut în agricultură, în ultimul timp, cu pînă la 20%.

În anul 1972, consumul total de îngrăşăminte chimice al Uniunii Sovietice a atins 55 mil. t îngrăşăminte standard, cantitate ce reprezintă o creştere de 5 mil. t în comparaţie cu anul 1971. În anul 1973 se prevede un consum de 58 mil. îngrăşăminte standard, iar în anul 1975, 72 mil. t. În anul 1973, raportul dintre cele trei elemente nutritive a fost, în consumul Uniunii Sovietice, de 1 : 0,69 : 0,56 N : P_2O_5 : K_2O. Exprimat în kg/hectar, consumul de îngrăşăminte chimice a crescut în Uniunea Sovietică de la 123 kg în anul 1965, la 207 kg în anul 1970, iar pentru anul 1975, se prevede un consum de 317 kg care reprezintă o creştere de 50%, în raport cu consumul din anul 1970.

În comparaţie cu ritmul de creştere indicat mai sus pentru Uniunea Sovietică, precum şi pentru toate ţările socialiste din răsăritul Europei, este de menţionat faptul că ţările vest-europene au marcat un indice de creştere al consumului de îngrăşăminte cu azot de numai 4% în anii 1972/73, în comparaţie cu anii 1971/72. Pe sortimente, consumul de uree nu a crescut şi nici cel de îngrăşăminte complexe nu a marcat creşteri sensibile. Singurul produs care a marcat creşteri mai mari a fost azotatul de amoniu.

În R. F. Germania, consumul de îngrăşăminte cu azot a marcat o creştere foarte mică în anii 1972/73, atingînd 1,2 mil. t N. În Franţa, consumul de îngrăşăminte cu azot

nu a crescut în aceeaşi perioadă decît cu aproximativ 50 000 t N. În Anglia, unde consumul de îngrăşăminte cu azot a marcat o scădere importantă în anii 1971/72, s-a redresat în anii 1972/73, fără să depăşească media consumului ultimilor ani. În Belgia, se constată o scădere a consumului cu pînă la 10%. Numai în Irlanda se constată o creştere mai sensibilă a consumului. În S.U.A., consumul de îngrăşăminte cu azot, care a marcat scăderi în urmă cu trei ani, s-a ridicat, marcînd o creştere de 4%, în anii 1972/73, ca urmare a exportului masiv de cereale realizat în ultimul timp.

În India, consumul de îngrăşăminte cu azot a atins în anii 1972/73 420 mii t N, marcînd o creştere de numai 1% faţă de anii 1971/72. Pentru asigurarea acestui consum, datorită capacităţii de producţie proprii reduse, India a constituit un mare importator de îngrăşăminte cu azot şi în special de uree. În anii care urmează, India trece la un amplu program de dezvoltare al industriei de îngrăşăminte.

În R. P. Chineză, consumul de îngrăşăminte cu azot este estimat la 3,25 mil. t N, ceea ce reprezintă o creştere de 6%, în comparaţie cu anul anterior.

În Africa, creşteri de consum la îngrăşăminte cu azot s-au semnalat în Algeria, Tunisia, Maroc şi Egipt. Pe plan mondial, conform estimărilor făcute de experţi, capacitatea totală de producţie de îngrăşăminte cu azot urmează să crească, în anii 1973/74, cu circa 5 mil. t ceea ce va satisface cererile în creştere ale ţărilor în curs de dezvoltare din Asia şi din America de Sud.

Nivelul de preţuri al îngrăşămintelor cu azot în comerţul mondial poate fi dedus din următoarele contracte pentru anul 1974:

R. P. Polonă livrează Indiei 200 mii t uree la preţul de 113 $/t, iar Pakistanul a cumpărat din S.U.A. 20 mii t uree cu preţul de 113,50 $/t f.o.b., în saci şi 15 mii t, în vrac, la 102,81 $/t. Preţul fosfatului diamonic variază între 110 şi 115 $/t f.o.b. în vrac.

Dintre contractele importante încheiate în anul 1973 cu livrări în anul 1974, se desprind următoarele:

R. P. Chineză importă 350 000 t îngrăşăminte cu azot, iar Indonezia, 70 000 t de uree la 94—95 $/t şi 50 000 t sulfat de amoniu la 37—38 $/t.

Marocul importă 48 000 t uree şi 56 000 t azotat de amoniu. Mexicul importă circa 100 000 t sulfat de amoniu, iar Afganistanul, 15 000 t fosfat diamonic. India importă în semestrul I/1974 480 000 t fosfat de amoniu, iar Etiopia 20 000 t.

✦ ✦ ✦

A fost terminată la Isenburg, lîngă Frankfurt pe Main, după doi ani de lucru, noua instalaţie aparţinînd firmei Du Pont, privind fabricarea filmelor fotografice.

Cu darea în funcţiune a acestei importante fabrici care face parte dintr-un program de investiţii pentru produse fotografice de 130 mil. D.M., capacitatea de producţie de filme pentru radiologie şi arte grafice se dublează

Noua instalaţie se întinde pe o suprafaţă de 6000 m², la construcţia ei aplicîndu-se cele mai moderne tehnologii. Exploatarea este comandată electronic, fiind dirijată de la o centrală echipată cu ordinator.

★

Societatea vest-germană Bayer Leverkusen a semnat de curînd la Moscova un acord de cooperare tehnico-ştiinţifică cu Comitetul de Stat pentru Ştiinţă şi Tehnică al U.R.S.S. Domeniile de cooperare stipulate în acest acord sînt: coloranţi, lacuri şi vopsele, cauciuc sintetic, materiale plastice, precum şi protecţia mediului înconjurător.

Grupul chimic german a exportat în U.R.S.S., în anul 1972, produse în valoare de 35,5 mil. D.M. printre care: insecticide coloranţi, articole din cauciuc şi poliuretan.

★

Societatea franceză Speichim a semnat de curînd la Pekin un contract de colaborare în valoare de 250 mil. franci pentru studiul, ingineria, livrarea de utilaje, supravegherea la montaj şi punerea în funcţiune a unui complex care va produce anual 90 000 t acetat de vinil monomer, utilizînd ca materie primă gazul natural.

Contractul prevede instalaţii pentru următoarele produse:

— acetat de vinil, după procedeul Rhône-Poulenc;

— oxigen, după procedeul şi ingineria l'Air Liquide;

— acetilenă, după procedeul BASF — Lurgi;

— metanol, după procedeul ICI — Humphreys and Glasgow;

— servicii generale, tratarea efluenţilor.

Unitatea de metanol utilizează gazele reziduale de la fabricarea acetilenei şi produce zilnic 300 t metanol de calitate superioară.

★

Un consorţiu franco-austriac, din care face parte şi Societatea franceză de inginerie Pétrole-Chimie, construieşte în Bolivia, la Bermejo şi Santa Cruz, două uzine pentru producerea anuală a 6000 t furfurol şi a derivaţilor acestuia, ca, de exemplu: alcool furfurolic şi răşini furanice. Procedeul Pétrole-Chimie, utilizat şi în India, lîngă Madras, permite fabricarea furfurolului pornind de la reziduurile de sfeclă de zahăr.

Valoarea contractului, care prevede predarea la cheie a instalaţiilor, este de 20 mil. dolari.

Investiţiile vor dura circa 3 ani.

★

În cadrul planului de industrializare a Iranului, pînă în anul 1978 urmează să se construiască în comun cu Japonia, o mare rafinărie. Unitatea va avea o capacitate anuală de peste 25 mil. t. La realizarea acesteia vor participa 4 mari societăţi nipone.

★

La Phillipsburg, New Jersey, se construieşte o unitate de fabricaţie pentru produse organice, ce urmează a fi gata în anul 1974. Investiţiile reprezintă 1,25 mil. dolari.

Instalaţiile sînt adaptabile la o mare varietate de reacţii chimice pentru sinteza produselor speciale.

★

În Brazilia, lîngă Sao Paulo, se construieşte, în colaborare cu Air Products and Chemicals, o fabrică pentru distilarea aerului cu o capacitate zilnică de 250 t, prevăzută cu rezervoare pentru depozitarea anuală a 90 000 t oxigen lichid şi azot lichid.

Zilnic, pe lîngă produsele arătate rezultă şi 10 t argon lichid.

Puritatea foarte mare a acestor produse le face utilizabile în cele mai variate domenii, ca, de exemplu, industria oţelului, prelucrarea metalelor, petrochimie, electronică, rafinării etc.

Darea în funcţiune va avea loc în cea de a doua jumătate a anului 1974.

★

Societatea Lummus Corp. din Bloomfield — S.U.A. a început construcţia unei unităţi în care se va fabrica un nou înlocuitor al zahărului de 200 de ori mai dulce decît acesta. Bazată pe un procedeu, pus la punct de compania niponă Ajinomoto, fabrica, dimensionată pe baza datelor de pilot, este prima de acest fel din lume care va produce la scară comercială.

Ajinomoto Company deţine un loc de frunte în tehnologia aminoacizilor care stau la baza noului înlocuitor de zahăr, care se prezintă sub forma unei pulberi cristaline de culoare albă.

Fabrica va intra în funcţiune în anul 1974 şi va costa 30 mil. dolari.

★

De curînd, au fost publicate date în legătură cu acordul încheiat în aprilie 1973 între Societatea americană Occidental Petroleum şi Ministerul Comerţului Exterior al Uniunii Sovietice. Pe baza acestuia, Occidental Petroleum va livra tehnologia şi echipamentul necesar construirii în U.R.S.S. a unui complex gigant de îngrăşăminte cu azot, care va produce anual 4 mil. t amoniac şi 1 mil. t uree. De asemenea, va pune la dispoziţie instalaţiile de stocaj şi conductele necesare legării noilor uzine cu porturile maritime sovietice.

Occidental Petroleum va furniza anual, timp de 20 de ani, circa 1 mil. t îngrăşăminte fosfatice concentrate sub formă de acid super-

fosforic. În schimb, va cumpăra, la o valoare echivalentă, amoniac şi uree fabricate în noile instalaţii, precum şi clorură de potasiu provenită de la alte fabrici din Uniunea Sovietică.
Valoarea totală a tuturor produselor este estimată anual la 350—400 mil. dolari. Acordul este prevăzut să intre în vigoare din anul 1978 pînă în anul 1998.

★

În cursul anului 1974, urmează să intre în funcţiune, la Aanekoski — Finlanda, fabrica de proteine din deşeurile sulfitice de la fabricarea celulozei.
Aceasta aplică procedeul pus la punct de societatea elveţiană Cellulosefabrik Attisholz AG şi este exploatată de firma locală Metsaelüto.
Produsul finit va fi utilizat la hrana animalelor. Investiţiile se vor ridica la 17—19 mil. mărci finlandeze.

★

Pe baza unui protocol semnat la Moscova de către ministrul petrolului şi chimiei al Indiei, Uniunea Sovietică va construi la Mathura o rafinărie de 6 mil. t. Experţii din ambele ţări vor definitiva şi detalia proiectele, echipamentul şi maşinile urmînd a fi importate din U.R.S.S. Darea în exploatare va avea loc în anul 1977.

★

Societăţile Fisons şi Lurgi au început proiectarea fabricii de acid fosforic de la Trepca, prima de acest fel care va aplica procedeul Fisons HDH (semihidrat în două trepte).
Instalaţia va avea o capacitate de 50 000 t P_2O_5/an şi va folosi ca materie primă, la început, fosforite de Maroc, apoi rocă de Iordania sau Israel.
Concentraţia acidului fosforic va fi de 50% P_2O_5, fără fază de concentrare.
Acidul fluosilicic recuperat, de calitate superioară, se va utiliza în industria sărurilor de fluor.
Darea în funcţiune se prevede a avea loc în anul 1975.
Procedeul Fisons HDH este o variantă îmbunătăţită a procedeului cu semihidrat într-o singură fază, pus la punct de aceeaşi firmă şi care este aplicat cu succes la fază industrială în instalaţia de la Windmill-Olanda.
Ambele procedee, afirmă Fisons, duc la un acid concentrat cu 50% P_2O_5 direct de la filtru, fără a mai fi necesară faza de concentrare, produsul fiind de puritate ridicată, respectiv un conţinut scăzut de sulfat, Al_2O_3 şi substanţe solide în suspensie.
O caracteristică a metodei „HDH" este conversia sulfatului de calciu semihidrat, separat în prima fază a procesului, în ghips subprodus ce poate fi folosit ca materie primă la fabricarea materialelor de construcţie.
Randamentul total de fabricaţie este de 99%.

★

Societatea ICI construieşte la Rocksavage — Anglia, o instalaţie nouă pentru producerea acidului clorosulfonic, care va înlocui fabrica veche existentă. Ca materie primă se foloseşte trioxidul de sulf şi acidul clorhidric fabricat pe aceeaşi platformă.
Produsul finit se va utiliza cu precădere la obţinerea zaharinei, detergenţilor, medicamentelor şi a intermediarilor pentru coloranţi.

★

O instalaţie pentru oxidarea bitumului cu o capacitate de 500 t/zi este în construcţie în Anglia, pe insula Grain din estuarul Tamisei.
Constructorul acesteia este Chemical and Thermal Engineering. Investiţiile în valoare de 0,82 mil. lire se vor realiza pînă în primăvara anului 1974.

★

La începutul lunii mai, International Minerals and Chemical (IMC) a început construcţia unui mare combinat de îngrăşăminte complexe care va produce anual 600 000 t P_2O_5, amplasat la Bartow — Florida.
Investiţiile se ridică la 90 mil. dolari şi urmează a se termina în anul 1975.
Ca materie primă se va utiliza fosforită de Florida de calitate inferioară, anual consumîndu-se circa 2 mil. t.

★

În Polonia, în cadrul Combinatului chimic de la Blachownia, este planificată a se construi una din cele mai mari fabrici din lume pentru producerea benzoatului de sodiu. Aceasta va avea o capacitate anuală de 20 000 t şi va aplica tehnologia şi engineeringul pus la punct de Institutul de chimie industrială din Varşovia.
Darea în funcţiune se prevede a avea loc în anul 1975.
La început, cercetarea s-a îndreptat spre conversia toluenului în acid benzoic. Ulterior însă, s-a utilizat acid benzoic rezultat ca subprodus la fabricarea acidului tereftalic din toluen.
Pe baza datelor obţinute, s-a construit o instalaţie semiindustrială, în care se fabrică 12 000 t/an acid benzoic şi 5 000 t/an benzoat de sodiu.
Produsul finit se utilizează la hrana animalelor. Se estimează că cele 20 000 t anual vor reduce substanţial lipsa de proteine şi vor aduce economii care echivalează cu 100 000 t/an grîne.

★

Societatea Ugine Kuhlmann a început construcţia, la Villers — Saint Paul lîngă Compiégne, a unei instalaţii de metanol care va produce 200 000 t/an.
Procedeul aplicat aparţine societăţii engleze ICI. Constructorul principal este Davy Power Gas care răspunde de engineeringul de bază, precum şi de proiectarea cuptorului de reformare.
Produsul finit se va utiliza la fabricarea răşinilor ureoformaldehidice, a metacrilatului de metil.

★

Centrul de construcţii navale de la Szczeczin — Polonia construieşte pentru societatea norvegiană Westfal Larsen and Odfiell opt vapoare pentru transportul produselor chimice. Primul de 28 000 t va fi lansat la apă în anul 1975.
Fiecare vas este capabil să transporte în acelaşi timp produse chimice de toxicitate diferită. Cel mai mare dintre acestea va fi de 10 000 t dwt.

★

În cadrul minei de sulf de la Grzybow — Polonia, se montează o nouă fabrică pentru obţinerea compuşilor cu sulf ce se vor utiliza ca intermediari în industria materialelor plastice.

★

Pînă în toamna anului 1974, producţia de pentaeritritol a fabricii de la Burchhausen — R.F.G. urmează a se dubla, ajungînd la 30 000 t/an.
Investiţiile necesare extinderii se ridică la 12 mil. DM.
Procedeul aplicat aparţine societăţii Degussa, căruia i s-au adus unele modificări şi completări, pentru a asigura protecţia mediului înconjurător.
Produsul finit va fi folosit în industria de lacuri şi vopsele.

★

Pe baza unui contract semnat la Katmandu — Nepal, Uniunea Sovietică construieşte în această ţară un mare depozit pentru produse petroliere format din 5 rezervoare, cu instalaţiile aferente, care totalizează 2 900 m^3.
Echipamentul va fi livrat de Uniunea Sovietică.

★

În Coreea de Sud, la Ulsan, se construieşte, cu ajutorul tehnic al firmei nipone Japan Synthetic Alcohol, o fabrică de alcool etilic, cu o capacitate de 30 000 t/an.
Tehnologia se bazează pe procedeul Shell de hidratare directă, iar engineering-ul aparţine firmei Stone and Webster.
Intrarea în funcţiune este planificată pentru august 1974.

★

În provincia Groningen — Olanda, s-au descoperit depozite mari de carnalită. Guvernul studiază posibilitatea exploatării acestuia ca şi posibilitatea construirii unei instalaţii pentru electroliza clorurii de magneziu.
Clorul rezultat va fi utilizat de firma Akzo la fabricarea clorurii de vinil monomer în instalaţia de la Delfzijl, din aceeaşi zonă.

★

Societatea Bechtel International efectuează, pentru Nitrogen Chemicals din Zambia, un studiu privind completarea complexului de la Kafue cu o instalaţie de amoniac bazată pe cărbuni, în asociaţie cu fabrici de îngrăşăminte.
Costul estimat al acestor instalaţii este aproximat la 20 mil. Kwacha (circa 31,2 mil. dolari). Lucrările au început încă din anul 1973 şi urmează a se termina la sfîrşitul anului 1975.
Producţia de amoniac va creşte de la 30 000 t/an la 86 000 t/an, iar cea de azotat de amoniu de la 65 000 t/an la 140 000 t/an.
Plusul de amoniac de circa 27 000 t/an se va folosi la fabricarea sulfatului de amoniu şi a fosfatului diamoniacal

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Echilibrul lichid-vapori în sistemele acrilat de etil — *n*-butanol, *n*-butanol — acrilat de *n*-butil şi acrilat de etil-*n*-butanol — acrilat de *n*-butil. În cadrul proiectării instalaţiilor de fabricare a acrilaţilor prin transesterificare, este necesară cunoaşterea comportării unor sisteme gaz-lichid bi- şi tricomponente. Se prezintă date referitoare la echilibrul lichid-vapori al sistemelor *n*-butanol — acrilat de *n*-butil, acrilat de etil—*n*-butabol şi acrilat de etil—*n*-butanol-acrilat de *n*-butil. Pe baza acestor date, se calculează ecuaţiile variaţiei coeficienţilor de activitate cu compoziţia de echilibru, a volatilităţilor relative şi raportului coeficienţilor de activitate cu compoziţia fazei lichide.

Filippov, N. A., şi Reihsfeld, V. O., J. Prikl. Him., **46**, nr. 9, sept. 1973, p. 2 041—2 045.

Termodinamica reacţiilor de formare a pirofosfaţilor complecşi ai metalelor alcaline în soluţii apoase. S-au determinat efectele termice ale reacţiilor de formare a complecşilor $KP_2O_7^{3-}$, $NaP_2O_7^{3-}$ şi $LiHP_2O_7^{2-}$ la temperaturi cuprinse între 5 şi 35°C şi la valori ale forţelor ionice de 0,5—2,0. Prin extrapolare s-au dedus valorile efectelor termice la diluţii infinite. Datele obţinute, prezentînd interes practic pentru studiul electroliţilor, sînt prezentate sub formă de tabelă.

Vasiliev, V. P. şi Alexandrova, S. A., J. Neorg. Him., **18**, nr. 8, aug. 1973, p. 2 055—2 062.

Studiul termochimic al topiturilor în sistemul $KCl\text{-}CaCl_2$. Sistemul $KCl\text{-}CaCl_2$ are numeroase aplicaţii practice în electroliza sărurilor topite. Pentru sistemul arătat, s-au determinat condiţiile termochimice de formare a compusului $KCaCl_3$ şi a celor două eutectice existente în sistem şi au fost deduse expresiile matematice care descriu stările de echilibru corespunzătoare. Au fost determinate, de asemenea, căldurile de formare şi valorile entropiilor pentru compoziţiile caracteristice ale topiturii cercetate, precum şi variaţia căldurii de formare a compusului $KCaCl_3$ în funcţie de temperatură.

Markov, B. F., şi Tişura, T. A., Ucr. Him. J., **39**, nr. 8, aug. 1973, p. 757—760.

Chimia şi utilizarea cristalelor lichide. Circa 5% din toate substanţele organice trec la punctul de topire în cristale lichide, anizotrope (mezofaze, interfaze), care, spre deosebire de topiturile izotrope, au aspect tulbure. După ordonarea moleculelor în astfel de topituri, se disting faze lichide cristaline smectice (distingîndu-se minimum cinci stări smectice)—cu construcţie bidimensională —, nematice, orientate în planul moleculei, şi colesterice, în care orientarea paralelă a axelor moleculelor variază de la plan la plan în mod ordonat. Se discută relaţiile dintre structura chimică şi apariţia fazelor lichide cristaline, se descriu principalele tipuri de substanţe (transstilbeni, tolani, azobenzeni, azoxibenzeni, nitrone, baze Schiff, fenilbenzoaţi etc.), tehnicile de investigaţie şi caracterizare. Sînt arătate domeniile de utilizare a cristalelor lichide nematice (sisteme electrooptice şi bazele teoretice ale aplicaţiilor, efecte piezoelectrice), utilizarea cristalelor lichide ca dizolvanţi anizotropi în spectroscopia moleculară optică, în radiospectroscopie şi spectroscopia Mössbauer. Printre aplicaţiile practice imediate, se descriu utilizarea cristalelor optice pentru indicatoare cifrice la ceasuri electronice, calculatoare de masă, aparate de măsură, în domeniul transporturilor (indicatoare, ferestre cu transparenţă reglabilă), al redării imaginilor colorate mobile etc.
Lucrarea are de 188 de referinţe bibliografice.

Steinstrasser, R. şi Pohl, L., Angew, Chem., **85**, nr. 16, aug., 1973, p. 706—720.

Unele particularităţi ale hidrogenării alchenilacetilenelor. Se studiază direcţia şi viteza adiţiei catalitice a hidrogenului la 4-metil-3-penten-1-ină, 2-metil-1-buten-3-ină şi 2-metil-1,3 — butadienă. Hidrogenările s-au efectuat la 20°C, în metanol absolut şi în prezenţă de $Pd/CaCO_3$ şi au fost urmărite prin cromatografie de gaz.
Este descrisă desfăşurarea procesului, arătîndu-se viteza de apariţie şi dispariţie a diferiţilor intermediari; se studiază, de asemenea hidrogenarea unor amestecuri binare 1-penten-3-ină, — 1,3-pentadienă şi 1-penten-3-ină — 3-penten-1-ină. Din datele cinetice se deduc unele particularităţi. Hidrogenarea alchenilacetilenelor decurge exclusiv la tripla legătură; la 2-metil-1,3-butadienă hidrogenul se adiţionează în ambele direcţii posibile; la 2-metil-1-buten-3-ină se observă un ordin zero al reacţiei, numai la o concentraţie suficient de ridicată a hidrocarburii care se formează.
Viteza de hidrogenare a alchenilacetilenei cu structură ramificată este mai mare decît cea a hidrocarburilor corespunzătoare cu structură normală. La hidrogenarea simultană a perechilor de izomeri ai 1,3-alcheninelor se hidrogenează mai întîi hidrocarbura cu tripă legătură finală.

Melnikova, S. P., Vorobiev, L. N., şi Petrov, J. Org. Him., **9**, nr. 8, august 1973, p. 1 586—1 591.

Dezactivarea catalizatorilor de nichel cu compuşi de sulf în timpul procesului de hidrogenare a uleiului de rapiţă. S-a cercetat influenţa izotiocianatului de alil, a etilmercaptanului şi a sulfurii de dietil asupra activităţii catalizatorilor de nichel, în decursul procesului de hidrogenare a uleiului de rapiţă. S-a stabilit că, în domeniul concentraţiilor mici de sulf, curbele de otrăvire a catalizatorilor, care exprimă activitatea acestora în funcţie de cantităţile de sulf introduse în sistem, sînt liniare pentru toţi inhibitorii cu sulf. Compusul cel mai toxic pentru catalizatorii de nichel este izotiocianatul de alil, a cărui prezenţă în ulei într-o cantitate de 0,001% este suficientă pentru a provoca o dezactivare totală.

Drozdowski, B., Niewiadomski, H. şi Szukalska, E. Przem. Chem., **52**, nr. 8, aug. 1973, p. 556—558.

INGINERIE CHIMICĂ

Transfer indirect de căldură pentru medii organice. Mediile organice — difil, mobiltherm, produse petroliere — ce trebuie încălzite pentru procese fizico-chimice, sînt stabile doar pînă la 375—400°C. Din analiza fenomenelor la stratul limită şi a ecuaţiilor de transfer de căldură la curgere turbulentă în tuburi şi ţinînd seama că coeficienţii de transfer pentru alte medii (ca, de exemplu, apă) sînt de circa 5 ori mai mari decît cele pentru difil, se discută posibilităţile tehnice de realizare a unor schimbătoare de căldură economice.
Utilizarea vaporilor de apă ca transportor de căldură intermediar constituie una din soluţiile optime pentru încălzirea mediilor organice. Considerentele teoretice sînt ilustrate pe exemplul unui aparat cu transfer intermediar de căldură unei camere de ardere. Se arată posibilităţile de reducere a volumelor aparatelor, îmbunătăţirea eficienţei utilizării suprafeţelor de transfer cu încărcări termice de 150—200 000 $kcal/m^2 \cdot h$, mult superioare celor cu medii organice.

Herrmann, W., Chem. Tech. (Berlin), **25**, nr. 9, sept. 1973, p. 547—549.

Modelarea matematică şi optimizarea unei instalaţii de conversie a CO_2 în două trepte. Conversia oxidului de carbon pentru sinteza gazului de sinteză se face mai ales în două trepte, prima lucrînd la 350—500°C pe oxizi de fier-crom, iar a doua, la 180—260°C, cu catalizatori de oxizi de cupru-zinc. După ce se enumeră şi se analizează principalele ecuaţii cinetice — circa 10 — propuse pentru fenomenele avînd loc pe catalizatorii de oxid de fier, se prezintă principiile modelării matematice a procesului. Fenomenele de transfer de masă şi de căldură, radiale şi axiale, sînt neglijate şi se ia în consideraţie starea staţionară, bazată pe ecuaţiile cinetice Herbert-Stschibrja. Modelul matematic elaborat conţine un factor empiric caracteristic catalizatorilor dedus cu ajutorul măsurătorilor făcute pe o instalaţie industrială.

Se face studiul parametrilor (dependența restului de CO a treptei de temperatură înaltă de temperatura de intrare pentru diferite încărcări ale catalizatorilor, precum și aceeași dependență pentru treapta de temperatură joasă, dependența de diferite activități ale catalizatorului, de raportul H_2O/CO_2 etc., pentru treapta 1 și 2 la presiunea de 25 at), deducîndu-se, pe baza modelului cinetic ales, influența celor mai importanți și a repartiției catalizatorului asupra restului de CO în gradul de conversie.

Zscherpe, J., Chem. Tech. (Berlin), **25**, nr. 8, aug. 1973, p. 487—491.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cristalohidratul wolframatului de magneziu. Prin uscarea totală a unei soluții pure de wolframat de magneziu, s-a separat cristalohidratul cu formula $MgWO_4 \cdot 2H_2O$. Compusul este stabil pînă la temperatura de 110°C, iar la temperaturi mai ridicate trece în $MgWO_4 \cdot H_2O$, stabil în domeniul 130—150°C. Bihidratul wolframatului de magneziu cristalizează în sistemul hexagonal, este solubil în apă și insolubil în alcooli, acetonă, dioxan, acid acetic, toluen, tetraclorură de carbon.

Borș, A. N., Kiseli, N. G. și Golub, A. M., Ucr. Him. J., **39**, nr. 8, aug. 1973, p. 751—753.

Obținerea unor noi wolframați dubli de aluminiu și potasiu, rubidiu, cesiu. Folosind analizele roentgenografice și electronografice, s-au cercetat sistemele ternare Me_2WO_4-Al_2O_3-WO_3, în care Me = K, Rb, Cs și s-a stabilit existența fazelor de compoziția $4\,Me_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12WO_3$ și $3Me_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (18—24)WO_3$. Compușii sintetizați cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate și în sistemul hexagonal. S-au determinat parametrii rețelelor cristaline ale compușilor sintetizați.

Mohosoev, M. V., Parlova, S. A., Gherman, E. I. și Kiseli, N. G., J. Neorg. Him., **18**, nr. 8, aug. 1973, p. 2 124—2 127.

Reacția oxidului de aluminiu cu carbonul, la temperaturi de 1700—2000°C. S-au cercetat reacțiile care au loc între Al_2O_3 și C la temperaturi de 1700—2000°C, stabilindu-se că, în funcție de temperatură, se obțin compuși diferiți. Astfel, la 1700°C, produsul reacției îl constituie oxicarbura de aluminiu, Al_4O_4C. În intervalul 1800—2000°C, se formează, succesiv, oxicarburile intermediare Al_4O_4C și Al_2OC, care, după depășirea temperaturii de 1900°C, trec în compusul final, carbură de aluminiu, Al_4C_3.

Eliutin, V. P., Parlov, I. A. și Celnokov, V. S., Neorg. Materiali, **9**, nr. 8, aug. 1973, p. 1 365—1 366.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Obținerea și proprietățile CdP_2—S_4. Pe baza unor considerente de ordin teoretic, era de așteptat ca în sistemul ternar Cd-P-S să apară compuși cu proprietăți de semiconductori în secțiunile CdS-P_2S_5 și CdS-P_2S_3 ale sistemului arătat. Dintr-un număr de cinci compuși posibili, s-a putut sintetiza compusul CdP_2S_4, pe baza reacției:

$$3CdCl_2 + 2P_2S_5 \rightarrow CdP_2S_4 + 2CdS + 2S + 2PSCl_3.$$

Noul compus a fost obținut sub formă de monocristale transparente, lamelare, cu grosimi pînă la 0,1 mm, cristalizate în sistemul trigonal, cu următorii parametri ai rețelei: a = 6,211 Å; C = 19,61 Å.

Golovei, M. J., Olekseiuk, I. D. și Voroșilov, I. V., Neorg. Materiali, **9**, nr. 8, aug. 1973, p. 1 346—1 348.

Cercetarea proprietăților unor structuri de difuzie în siliciu metalic. În vederea realizării sistemelor integrate moderne pe bază de siliciu metalic, este necesară obținerea unor structuri de difuzie *p*—*n* peliculare, care permit îmbunătățirea caracteristicilor funcționale ale siliciului. În acest scop, s-a cercetat obținerea unor straturi de difuzie, folosind drept sursă de material de difuzie SiO_2 impurificat cu $2 \cdot 10^{16}$—$1 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} fosfor și $5 \cdot 10^{16}$—$7 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} bor. Bioxidul de siliciu impurificat se depune prin centrifugare într-o peliculă subțire pe materialul suport — siliciu metalic, care era supus apoi unui tratament termic, în vederea realizării difuziei impurităților în masa materialului suport.

Vigdorovici, V. N., și Zaradian, A. V., Meorg Materiali, **9**, nr. 8, aug. 1973, p. 1 308—1 312.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Amonoliza fluosilicatului de potasiu. În vederea valorificării optime a fluosilicatului de potasiu, s-au cercetat condițiile de amonoliză a acestuia, conform reacției:

$$K_2SiF_6 + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow 2KF + 4NH_4F + SiO_2$$

Pe baza datelor experimentale, au fost trasate curbele care descriu variația vitezei procesului de amonoliză în funcție de concentrația ionului F^- în soluție, precum și politermele de echilibru ale reacției, în domeniul presiunilor de 0,4—2,0 at. Folosind diagramele obținute, se pot realiza condițiile practice de lucru care asigură obținerea unor soluții cu o concentrație ridicată de ioni de fluor și cu un conținut minim de impurități (silice).

Augustyn, W. și Dubik, K., Przem. Chem., **52**, nr. 8, aug. 1973, p. 565—567.

Obținerea fosfaților de uree din intermediarii sintezei ureei și acid polifosforic. În scopul obținerii unor derivați complecși azoto-fosforici, se studiază comportarea topiturii de la treapta I de distilare a ureei în reacția cu acizii polifosforici. Topitura (uree 60,4%, amoniac 8,3%, CO_2 2,7%, apă 28,6%) este un sistem eterogen lichid (hidroxid de amoniu, uree, apă) — gaz (amoniac, bioxid de carbon, apă); s-a urmărit, în special, viteza de absorbție a amoniacului din fază gazoasă, influența concentrației acidului polifosforic, raportul componentelor și a agitării masei de reacție, precum și gradul de utilizare a reactorului.
În intervalul de temperatură 70—120°C, la raport $N : P_2O_5$ de 1:1 și 1:2,5 (acid cu 72—76% P_2O_5), domeniul optim de temperatură este 70—90°C. Ridicarea temperaturii duce la hidroliza ureei, evidențiată prin modificări microcristaline și roentgenografice. Peste 90% din amoniacul din faza gazoasă se absoarbe în mai puțin de 30 s. Viscozitatea sistemului, omogen în intervalul 70—120°C, nu depășește 25—30 cp; peste 120°C există pericolul formării de fosfat diamoniacal cristalin.

Volkovici S. I., Cehovskih A. I., Mihaleva T. K., Neciaeva V. V. și Helemskaia N. M., J. Prikl. Him., **46**, nr. 9, sept. 1973, p. 1 895—1 900.

Studiul stabilității suspensiilor de carbonat de calciu în prezența adaosurilor de polietilenoxizi. S-a cercetat experimental influența adaosurilor de polimeri hidrosolubili, în special polietilenoxizi, asupra stabilizării suspensiilor de carbonat de calciu folosite în mod curent în fabricile de sodă amoniacală. Polimerii utilizați drept floculanți aveau mase moleculare medii $7,6 \cdot 10^6$—$17 \cdot 10^6$. S-a stabilit că viteza de sedimentare a suspensiilor este condiționată de: concentrația fazei disperse; masa moleculară a adaosurilor de floculanți; modul de agitare al suspensiei; durata de agitare. Concentrațiile optime ale floculanților sînt aproximativ proporționale cu concentrația suspensiei.

Solomențeva, I. M., Baran, A. A., Postronko, A. I., și Kurilenko, O. D., Ucr. Him. J., **39**, nr. 8, aug. 1973, p. 785—789.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Cercetarea sistemului NH_4NO_3-$Ca(NO_3)_2$-H_2O în vederea ameliorării producției de îngrășăminte azotoase. În vederea prevenirii aglomerării, azotatul de amoniu folosit ca îngrășămînt se tratează, în mod curent, cu un adaos de făină de calcar sau de dolomită, ceea ce duce la formarea pe suprafața granulelor a sistemului NH_4NO_3-$Ca(NO_3)_2$-H_2O.
Din comparația datelor experimentale care indică valorile pierderilor de azot în cazul utilizării ca agenți antiaglomeranți a magnezitei, dolomitei și calcarului, s-a constatat că pierderile minime au loc în urma tratării NH_4NO_3 cu magnezită, iar cele maxime — în urma practicării adaosurilor de calcar.

Kempa, M., Dudek, K. și Sarnowski, M., Przem. Chem., **52**, nr. 8, aug. 1973, p. 567—569.

Prevenirea aglomerării îngrăşămintelor chimice azotoase granulate. Se prezintă principalele procedee industriale aplicate în prezent pe plan mondial, în vederea prevenirii aglomerării îngrăşămintelor chimice azotoase, granulate, care prezintă o higroscopicitate pronunţată. Procedeele prezentate se pot clasifica în următoarele categorii: procedee care se bazează pe reducerea contactului dintre materialul higroscopic şi atmosfera ambiantă umedă; procedee bazate pe reducerea suprafeţei higroscopice active a granulelor; procedee care folosesc adaosuri speciale. În ultima categorie se încadrează cele mai eficiente metode de combatere a aglomerării, printre care un loc deosebit îl ocupă adaosurile antiaglomerante pe bază de acizi polisilicici.

Szymonik, St. şi Chomiakow, A., Chemik, **26**, nr. 7, 1973, p. 263—266.

CHIMIE ORGANICĂ

1,5-Ciclooctadiina. În cursul unor lucrări cu butatrienă, s-a reuşit izolarea 1,5-ciclooctadiinei, hidrocarbură ciclică cu două triple legături, puternic tensionate. Se dau caracteristicile fizice (temperatura de descompunere 105°C), caracteristicile spectrale [H-RMN, IR(CCl_4), UV (*n*-pentan)] servind la elucidarea structurii şi la comportarea chimică (hidrogenare cantitativă la ciclooctan, ozonoliză la acid succinic ca produs unic). Se dau, de asemenea, datele Röntgen care au confirmat în final structura şi distanţele interatomice.

Kloster-Jensen E. şi Wirz, J., Angew Chem., **85**, nr. 16, aug. 1973, p.723.

Izomerizarea clorciclooctanului şi alchilarea benzenului în prezenţă de $AlCl_3$. Clorciclooctan — obţinut prin clorurarea fotochimică a ciclooctanului în CCl_4 — a fost supus izomerizării la 0—40°C, în prezenţă de 0,08—0,16% mol $AlCl_3$. Se obţin amestecuri conţinînd pînă la 30% biciclooctan, pînă la 18% etilciclohexan, metil- şi dimetilciclohexan, produsul principal — pînă la 60% funcţie de condiţiile de reacţie — fiind 1-clor-3-etilciclohexan. În prezenţa benzenului, la raporturi molare (2 . . . 10): 1: (0,04 . . . 0,16) benzen: clorciclooctan — benzen la —15°C . . . 75°C, se obţine un randament de 40—80% în produs de reacţie conţinînd de la urme (la temperaturi înalte) la 70% feniciclooctan şi de la 30% (la temperaturi joase) la practic 100% etilfenilciclohexan, amestec de izomeri. Se discută mecanismul posibil al reacţiei.

Ahmedov, V. M., Alieva F. R., şi Mardanov, M. A., J. Org. Him., **9**, nr. 8, aug, 1973, p. 1 653—1 657.

Reducerea în fază gazoasă a acroleinei cu etanol la alcool alilic. Se studiază reducerea acroleinei la alcool alilic, cu ajutorul etanolului şi folosind drept catalizator oxidul de magneziu. La 370—390°C, cu timp de contact de 0,8—0,9 s şi raport molar etanol: acroleină de (5—6): 1, durata funcţionării stabile între două regenerări nu depăşeşte 10—12 ore.

Rezultate mai bune se obţin folosind la alimentare azeotropul acroleină-etanol-apă; la raport etanol-acroleină 6: 1, durata unui ciclu atinge 22 ore, din care 12—14 ore în regim optim, cu conversie în jur de 56% şi selectivitate de 85%. Se dau date mai amănunţite despre lucrul la 350—400°C cu etanol — acroleină 5: 1 şi 15% vapori de apă în amestecul de alimentare; se pot realiza peste 20 cicluri stabile, durata lor scăzînd de la 28—30 ore (ciclul 1—3) la 20 ore (peste ciclul 10), conversia menţinîndu-se în jur de 50% la o selectivitate de peste 80%; productivitatea catalizatorului este de circa 300 g alcool alilic/l. h. Valorile primelor 10 ore de funcţionare în fiecare ciclu sînt, practic, aceleaşi.

Sadovskaia T. P. şi Ivanova L. A., Him. Promişl, nr. 8, aug. 1973, p. 582—584.

Izocianaţi conţinînd siliciu. Chimia izocianaţilor organici conţinînd siliciu s-a dezvoltat mult în ultimii ani, ca urmare a realizării pe baza lor a unor materiale plastice, izolante şi dielectrice, a unor pesticide, a unor auxiliari, catalizatori, substanţe de hidrofobizare etc. În articol, se descriu compuşii cu grupa izocianică la atomul de siliciu, arătîndu-se metodele de sinteză (reacţii de schimb a halogenosilanilor cu săruri metalice ale acidului cianic, reacţii ale compuşilor organosilicici cu acid izocianic în diferite variante), structura şi proprietăţile fizice, precum şi cele chimice (hidroliza, reacţia cu aminele, reacţii diverse) ale izocianatosilanilor. În continuare, sînt descrişi izocianaţii organosilicici carbofuncţionali, arătîndu-se metodele de sinteză (pornind de la derivaţii acizilor carboxilici hidrosilarea alchenilizocianaţilor, reacţia aminelor organosilicice şi reacţia aminelor N-sililsubstituite cu fosgenul, piroliza unor derivaţi organosilicici, reacţia haloidalchilsilanilor cu cianaţi metalici etc.).

Sînt arătate proprietăţile fizice şi chimice ale acestor compuşi. Se discută posibilităţile de utilizare ale izocianatosilanilor ca şi ale izocianaţilor organosilicici carbofuncţionali.

Lucrarea are 304 de referinţe bibliografice.

Kozinkov V. P., Seludiakov U. D. şi Mironov, V. F., Usp. Him. **42**, nr. 8, aug. 1973, p. 1 451—1 480.

Mecanismul de acţionare a acidului clorsulfonic în procesul de clorsulfonare a compuşilor aromatici. S-a cercetat, la scară de laborator, procesul de clorsulfonare a hidrocarburilor aromatice cu ajutorul acidului clorsulfonic. S-a stabilit că randamentul procesului este invers proporţional cu concentraţia produselor de descompunere a acidului clorsulfonic, adică cu concentraţiile de HCl şi H_2SO_4, formaţi în timpul reacţiei. În prezenţa unui exces de SO_3, acidul clorsulfonic trece în clorură de pirosulfuril, $S_2O_5Cl_2$, compus care are un efect favorabil asupra creşterii randamentului reacţiei de clorsulfonare.

Swinarski, A., Grodzicki, A. şi Glowinska, J., Przem Chem., **52**, nr. 8, aug. 1973, p. 553—555.

CHIMIE ANALITICĂ

Cercetarea complexului fluorescent al hafniului cu morina în soluţii sulfurice. În vederea găsirii unei metode precise de dozare a hafniului, s-au cercetat condiţiile de formare şi caracteristicile spectrofotometrice ale complecşilor hafniului cu morina în soluţii sulfurice. La concentraţii 0,1—0,2 n H_2SO_4, Hf formează cu morina un complex colorat, avînd λ_{max} = 420 nm. La concentraţii de ordinul 1—3 n H_2SO_4, se formează un complex cu o fluorescenţă verde intensă, avînd λ_{max} = 508 nm. Se descrie metoda de dozare analitică a hafniului cu ajutorul complecşilor de mai sus. Sensibilitatea metodei este de 0,025 $\mu\gamma$ Hf în 5 ml soluţie.

Pilipenko, A. T., Kukibaev, T. U., Volkova, A. I. şi Ghetman, T. E., Ucr. Him. J., **38**, nr. 8, aug. 1973, p. 819—823.

Determinarea gaz-cromatografică a 2-metilpropenei lîngă 1-butenă într-o fracţie C_4 tehnică. La determinările de serie ale izobutenei, alături de 1-butenă, în fracţii C_4 tehnice folosind coloane uzuale, se constată o instabilitate a acestora, ducînd la o reducere puternică a capacităţii de separare. Se obţin rezultate bune folosind coloane impregnate cu 1,5-dicianpentan, la temperaturi de lucru 20—30°C, coloane care timp de 1 an nu au arătat modificări în funcţionare. Se descriu condiţiile de lucru şi se dau timpii de retenţie relativi pentru componentele fracţiei tehnice C_4 (izobutan, butan, 1-, 2-*cis* şi 2-*trans*butene şi 1,3-butadienă faţă de izobutilenă).

Vallert U., şi Mautsch M. Chem. Techn. (Berlin), **25**, nr. 8, aug. 1973, p. 491—492.

Identificarea microimpurităţilor în anhidrida ftalică brută prin cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă. Se determină microimpurităţile prezente în anhidrida ftalică brută obţinută prin oxidarea, în fază de vapori, a *o*-xilenului pe catalizatori K-235, K-63 B şi KFK. Fracţiile neutre au fost extrase cu eter de petrol şi dicloretan, apoi au fost prelucrate separat. Separarea impurităţilor s-a făcut prin cromatografie de gaz-lichid. Gazul din coloană a fost introdus într-un spectrometru de masă LKB 9000, cu energie de ionizare 90 eV. S-au identificat microimpurităţile acide (acizi benzoic, *o*- şi *p*-toluic, maleic, malic, monometilmaleic, dimetilmaleic, metoxibenzoic etc.) şi neutre (anhidride dimetilmaleică şi dimetilftalică, aldehida *o*-toluică, lactone, antrachinonă, mono- şi dimetilantrachinone etc.).

Din datele analitice, se trag concluzii asupra desfășurării reacției tehnice.

Tiscenco A. I., Rozînov B. V., și Bogdanova I. A., Sidorova N. I., Prohorov V. P., și Bliahman L. I., Him. Prom. nr. 8, aug. 1973, p. 589—592.

Îndepărtarea bioxidului de carbon din gaz inert ieftin prin regenerare în vid. Sistemele de eliminare a bioxidului de carbon din azotul ieftin obținut prin arderea controlată a gazelor naturale sau a gazelor lichefiate, bazate, în special, pe folosirea monoetalonaminei pentru absorbție, prezintă probleme din punctul de vedere al complexității instalațiilor (absorbție, încălzire, răcire, separare) și al coroziunii, ca și al faptului că azotul de presiune joasă, saturat cu vapori de apă, necesită instalații de răcire sau uscare.
Alte tehnici (spălări cu apă etc.) n-au dat rezultatele scontate. Se descrie o instalație, construită de firma Rimer-Birlec Ltd., implicînd combustia unui combustibil curat, separarea umezelii, comprimarea la circa 7 at, răcire și filtrare prin site moleculare. Sistemul lucrează alternativ, regenerarea făcîndu-se prin depresurizarea vasului de adsorbție și vidare. Se obține azot la 7 at, cu circa. 1% CO, 0,03—0,05% CO_2 și urme de O_2 nemăsurabile cu aparatura uzuală; punctul de rouă cel mai prost este —44°C, la presiunea atmosferică. Se dau costurile de operare.

Cooper A. G., Proc. Engng., aug. 1973, p. 75—77.

DIVERSE

Cu privire la perfecționarea funcționării institutelor de cercetări științifice din domeniul chimiei. Pe baza experienței din institutele și centrele de cercetare științifică din R. P. Polonă, se analizează cauzele care duc la o insuficientă eficiență economică în domeniul cercetării chimice proprii. Se propun o serie de măsuri în vederea scurtării ciclului de cercetare, între etapele laborator — industrie, printre care se numără: colaborarea dintre cercetare și proiectare; alegerea unei tehnologii unice; o metodologie optimă de efectuare a procesului tehnologic; utilizarea modelării ș.a. Se propune o schemă generalizată de coordonare a lucrărilor de cercetare în toate etapele de lucru.

Lachman, I. și Bandowska, K., Chemik, **26**, nr. 7, 1973, p. p. 255—259.

Tendințe tradiționale și noi în domeniul specializării și combinării producției în industria chimică. Creșterea concentrării producției în industria chimică și lărgirea continuă a sortimentului de produse finite și semifabricate, furnizate de marile combinate chimice, schimbă unele aspecte economice ale producției chimice moderne. Acestea sînt legate, într-o mare măsură, de reducerea gradului de specializare a personalului și de reducerea beneficiilor caracteristice unor producții mari. Economicitatea marilor unități chimice este afectată, de asemenea, de cheltuielile legate de prevenirea poluării mediului. În articol, se prezintă, în mod critic, principiile tradiționale și cele moderne de gospodărire a marilor unități din industria chimică, ilustrate prin exemple semnificative.

Górka, K. și Chomatowski, S., Chemik, **26**, nr. 7, 1973, p. 250—254.

REDACTOR ȘEF RUBRICĂ ING. NELIA MIHĂILĂ ◇ REDACTOR PRINCIPAL D. DRODTLOFF

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice; Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 200 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc. nr. 137/6784/1974

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 4 4304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele care se discută realizarea în cele mai bune condiții ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de Partid și de Stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă probleme care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice, care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrarea mineralelor sau de îmbunătățirea calității produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografie; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ ȘI DE PROIECTARE

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de proiectare sau de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Probleme de inginerie chimică, de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare.

d. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

e. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

f. Modelarea matematică în industria chimică

g. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

h. Poluarea atmosferei.

III. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI.

IV. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

V. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VI. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare, Revistei de Chimie, trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltarea a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacției spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din țară sau străinătate. Prin apariția unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parțial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizația Comitetului de redacție al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoțit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacției în două exemplare bătute la mașină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură față a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depășească 13 pagini bătute la mașină (fără figuri). Materialele pentru rubrică „Scurte comunicări" să nu depășească trei pagini scrise la mașină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret și complet, conținutul lucrării.
2. *Prenumele și numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secției* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă și limpede; se vor evita repetări și lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuție originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor și partea de discuție.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar și concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita considerațiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu și concis posibil în vederea posibilității reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuția rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel științific, ținîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrșitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară și univocă și să se conformeze cît mai exact cu putință regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice [de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $C_6H_5COO_2$]; totuși formulele tuturor substanțelor mai puțin binecunoscute trebuie prezentate cel puțin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compușilor.

4.4. Diagramele, figurile și fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar și explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, și nu clișee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului și numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unitățile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la mașină în text; cele care nu se pot culege tipografic și deci necesită clișee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clișeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările și unitățile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare și indicațiilor date în anexă.

5. *Indicațiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: și), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediție de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariției și pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referința nu a fost citată în original, se va indica după ea și revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărți sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numărului volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariției pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, țara și numărul patentului, data și revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conținutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă și clară, scopul și conținutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa și numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuțiile cu redacția și să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacționale esențiale pe manuscrise redacția va cere aprobarea autorilor. Aceștia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi.tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greșeli tipografice sau erori; nu se va ține seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacției Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere **REVISTA DE CHIMIE Calea Plevnei, 139, telefon 49.22.60 Sect. 7 București.**

combinatul de îngrăşăminte chimice „Slobozia"

Produce:

UREE GRANULATĂ

Conţinut în azot de 46% şi conţinut în biuret de max. 99%
Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

AZOTAT DE AMONIU GRANULAT ŞI PUDRAT

Conţinut în azot de 34,5%
Se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

AZOT LICHID

Concentraţie 99,998%
Se livrează în containerele beneficiarului cu autocisterna furnizorului

Centrala de îngrăşăminte chimice — Craiova

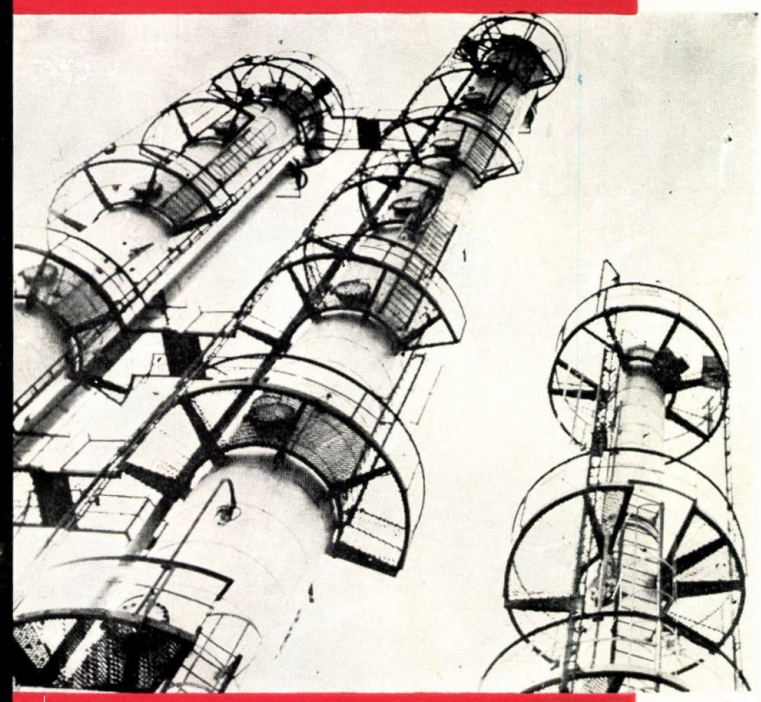
Combinatul chimic Rm. Vîlcea

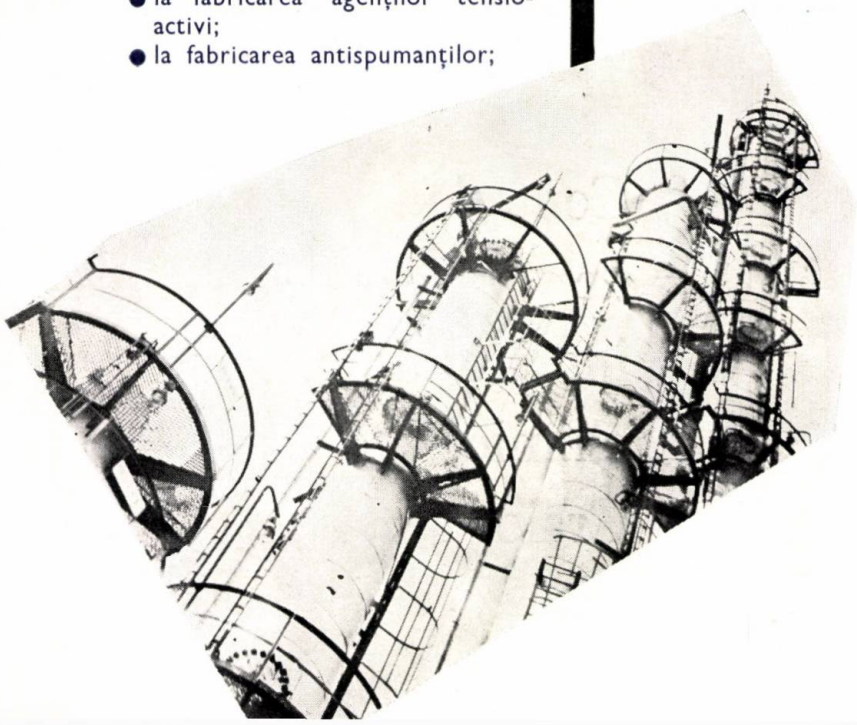
Produse de oxo—sinteză

n-Butanol
i-Butanol
Octanol (2-etilhexanol)
Aldehidă izobutirică

Produse organice de calitate superioară, cu largi întrebuințări:

- în industria maselor plastice;
- în industria lacurilor, pe bază de nitroceluloză și rășini alchidice;
- în industria plastifianților (dibutilftalat);
- ca solvent, la fabricarea pielii artificiale și la extracția uleiurilor, drogurilor și parfumurilor;
- ca agent de extracție la fabricarea antibioticelor, vitaminelor și hormonilor;
- la fabricarea lubrifianților sintetici;
- la fabricarea agenților tensioactivi;
- la fabricarea antispumanților;





PRODUCĂTOR:

Centrala Industrială de Produse Anorganice
Rîmnicu Vîlcea
Rm. Vîlcea—Jud. Vîlcea
Tel. 16.100 ✦ Telex: 018416

Solvenți organici

TETRACLORURĂ DE CARBON

- la fabricarea agenților frigorifici;
- în procese de extracții și curățire uscată;
- în procesul de obținere a staniului din reziduurile de cositorire.

PERCLORETILENĂ

- solvent de curățire și degresare a metalelor;
- agent de curățire în spălătorii chimice;
- solvent pentru lacuri și vopsele, grăsimi, uleiuri, gudroane, cauciuc.

DICLORETAN

- solvent pentru uleiuri și grăsimi;
- intermediar în industria chimică organică, în industria medicamentelor;
- solvent de degresare în fabricarea aparatelor optice.

EXPORTATOR

CHIMIMPORTEXPORT

BUCUREȘTI • ROMÂNIA

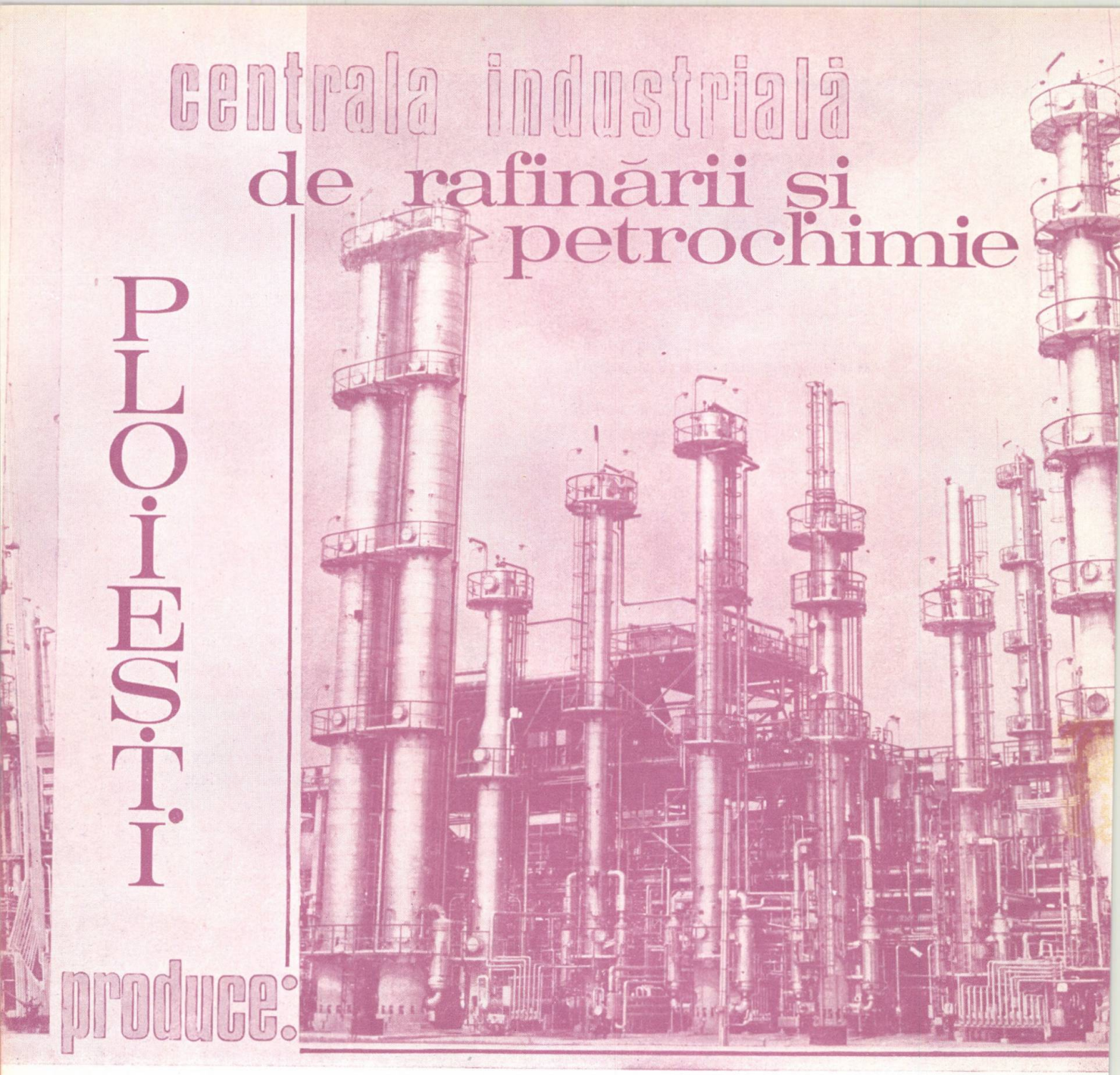
B-dul Republicii Nr. 10, Tel. 16.06.36

Telex 184—185

centrala industrială de rafinării și petrochimie

PLOIEȘTI

produce:



PROPILENĂ PENTRU POLIMERIZARE
PROPILENĂ PENTRU SINTEZE ORGANICE
OXID DE ETILENĂ
GLICOLI ȘI POLIGLICOLI
ANHIDRIDĂ FTALICĂ
ANHIDRIDĂ MALEICĂ
FENOL
ACETONĂ
CLORURĂ DE COLINĂ
POLIETILENĂ PENTRU:
- film
- injecție
- corpuri suflate
- uz general

METIL-ETIL-CETONĂ
ETILMERCAPTAN
ACETILENĂ TEHNICĂ
BENZINĂ AUTO COR 75
BENZINĂ AUTO COR 88
BENZINĂ AUTO COR 90
BENZINĂ AUTO COR 92
BENZINĂ AUTO COR 98
BENZEN
TOLUEN

ORTOXILEN
METAXILEN
PARAXILEN
PETROL LAMPANT
COMBUSTIBIL PENTRU TURBOREACTOARE
MOTORINĂ CONG. — 5°C
MOTORINĂ CONG. — 10°C
MOTORINĂ CONG. — 15°C 2 U
ARAGAZ
COCS PETROL
COMBUSTIBIL PENTRU CALORIFER

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COLORANȚI, COSMETICE ȘI LACURI

BUCUREȘTI—ROMÂNIA

Bd. Ion Șulea nr. 246 ● Sector 4 ● Telefon 43.35.50
● Telex 011.448

REALIZEAZĂ

prin întreprinderile de specialitate

COLOROM — Codlea
SINTOFARM — București

- Coloranți acizi
- Coloranți cromatabili
- Coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice
- Coloranți cationici
- Coloranți direcți
- Coloranți reactivi
- Coloranți de sulf
- Coloranți de cadă
- Azonaftoli
- Pigmenți organici
- Coloranți de semilînă
- Induline — Nigrosine
- Coloranți anionici pentru piele

SINTEZA — Oradea
SOLVENTUL — Timișoara

PIGMENȚI ANORGANICI

— pentru industria de lacuri și vopsele, mase plastice, cerneluri poligrafice

INSECTICIDE ORGANO-FOSFORICE

— pentru combaterea dăunătorilor din agricultură

PLASTIFIANȚI

— pentru industria de mase plastice, cauciuc sintetic și lacuri

SOLVENȚI ORGANICI

— pentru industria farmaceutică, lacuri și vopsele

REALIZEAZĂ

prin întreprinderile de specialitate

POLICOLOR — București ✦ AZUR — Timișoara ✦ SINTEZA — Oradea

LACURI ȘI VOPSELE pe bază de:

— uleiuri vegetale sicative
— rășini alchidice
— rășini alchidice vinilate
— rășini alchido-carbamidice
— rășini epoxidice
— rășini poliesterice nesaturate
— dispersii vinilice
— nitroceluloză

RĂȘINI SINTETICE

— alchidice — tip Romalchid
— alchidice vinilate — tip Romstiral
— melaminice — tip Melarom
— ureoformalchidice — tip Urezit
— poliesterice nesaturate tip Polestral
tip Nestrapol
— epoxidice — tip Dinox

CERNELURI POLIGRAFICE

— grase pentru tipar înalt și offset
— lichide pentru tipar adînc, helio și flexografice

Exportator

IMECO

INTREPRINDERE DE COMERȚ EXTERIOR
BUCUREȘTI—ROMÂNIA

Str. Sf. Gheorghe Nou nr. 19 ◇ Telefon:
12-01-72— Telex: 182

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE

CRAIOVA

COMBINATUL CHIMIC-CRAIOVA

Produce și livrează:

I. PRODUSE ANORGANICE

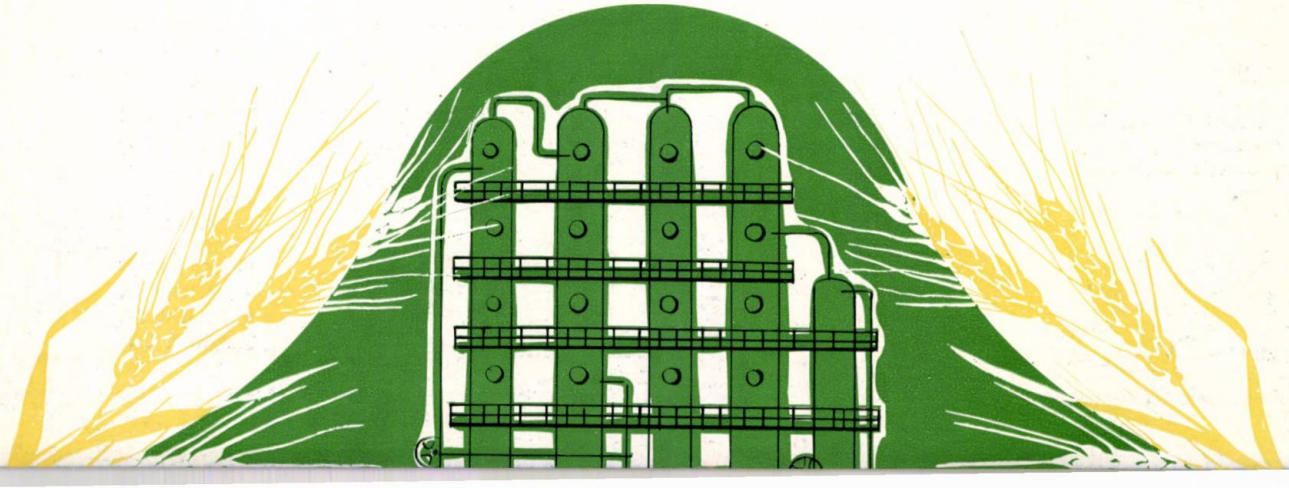
- oxigen tehnic
- oxigen lichid
- azot comprimat
- azot lichid
- bioxid de carbon lichid
- amoniac tehnic
- azotat de amoniu
- uree îngrășământ
- uree furajeră
- uree tehnică
- nitrocalcar
- îngrășăminte foliare cu conținut de microelemente
- îngrășăminte lichide complexe pentru culturi intensive

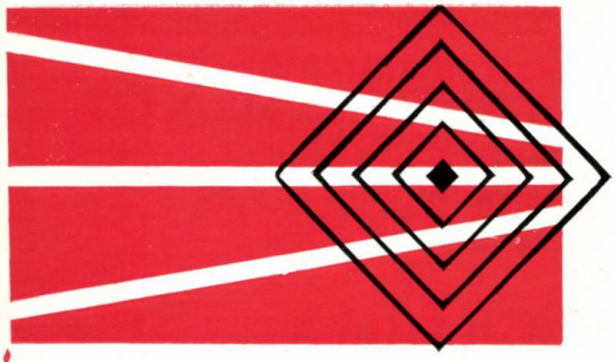
II. PRODUSE ORGANICE

- acetaldehidă
- paraacetaldehidă
- acid acetic
- butanol
- metiletilpiridină
- acid nicotinic zootehnic
- acid nicotinic farmaceutic
- acid izonicotinic
- alfa-picolină
- acetat de butil
- acetat de metil
- acetat de vinil monomer
- alcool polivinilic soluție N. 65—98
- poliacetat de vinil: sortimente plastifiate și neplastifiate

III. CATALIZATORI

- pentru conversia gazului metan
- pentru conversia oxidului de carbon
- pentru sinteza amoniacului
- pentru desulfurarea gazului metan
- pentru oxidarea bioxidului de sulf
- pentru hidrogenarea croton-aldehidei
- pentru sinteza acetatului de vinil
- pentru hidrofinarea produselor petroliere
- pentru hidrodesulfurarea distilatelor petroliere
- pentru oxidarea etilenei





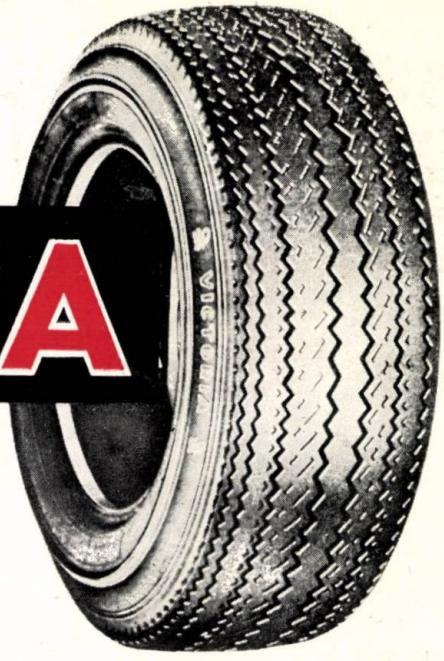
cuaric

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE
CENTRALA DE UTILAJE, AUTOMATIZARE ȘI REPARAȚII ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ
BUCUREȘTI Șos. Vitan Nr. 112

Centrala de Utilaje, Automatizare și Reparații pentru Industria Chimică produce prin Întreprinderea de Protecție Anticorozivă și Utilaje Speciale — București, o gamă complexă de chituri, mortare, mase de șpaclu rezistente la diverse medii corozive, utilizate pentru protecția rezervoarelor din beton, rezervoarelor metalice, cuve, canivouri, etc. și pentru executarea pardoselilor antiacide continue.

A. CHITURI ANORGANICE rezistente la temperaturi ridicate și medii acide concentrate oxidante și neoxidante.		ARNOLEX TK 101 ARNOLEX TK 102 ARNOLEX TK 103 ARNOLEX TN 301 ARNOLEX TN 302 ARNOLEX TN 303
B. CHITURI ORGANICE rezistente la medii acide, alcaline, neutre, neoxidante și la produse petroliere.	1. Chituri cu rășini fenolice	CARBADEZ A0 CARBADEZ A1 CARBADEZ A3 SILADEZ
	2. Chituri cu rășini epoxidice	EPODUR C EPODUR C—T EPODUR AL EPODUR VM-S EPODUR VM-C EPODUR VM-A EPODUR A-Tj EPODUR A-Tj-S EPODUR VMV EPODUR FAF DUROCHIT O DUROCHIT F DUROCHIT A REBONIT
	3. Chituri cu rășini epoxidice modificate	REXIDUR R REXIDUR R-T REXIDUR R-Tj REXIDUR P
	4. Chituri cu furfurilidenacetonă	ORAMIN N ORAMIN R
C. AMORSE — materiale peliculogene folosite ca strat de amorsă pentru realizarea diferitelor structuri de protecție anticorozivă	5. Chituri cu rășini poliesterice nesaturate	SILUREX AM SILUREX NM
		EPODUR SA1 EPODUR SA2 EPODUR VP — 100 EPODUR VSA REXIDUR SA_1 REXIDUR SA_2 SILUREX SA

VICTORIA

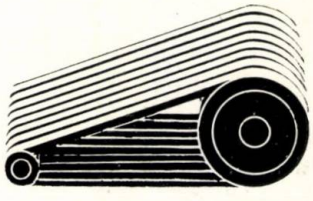


Radial-und Normalreifen sowie Schläuche für Personenwagen, Lastfahrzeuge, Traktoren u.s.w.
Regenerierter Gummi RA, RC
Hoch-und niederdruck Rohre und Schläuche
Keilriemen
Förderbänder
Ebonitprodukte
Dichtungen
PVC — Granulate, Folien, Bodenbeläge, Fliesen, Rohre, Schläuche, Profile, glatte und gewellte Platten
Polyäthylenschlauchfolien, Säcke und Beutel
Spritzgussartikel für Industrie und Haushalt, Fässer, Kanister Warmgeformte Polystyrolerzeugnisse
Aktivholzkohle für die Lebensmittel-, pharmazeutische und andere Industrien

Überzeugen Sie sich selbst von der hervorragenden Qualität der rumänischen VICTORIA — Reifen und technischen Gummiwaren Zu erhalten:
In der Bundesrepublik Deutschland durch unsere Vertretung:
Victoria-Reifen GmbH, 7 Stuttgart 1, Charlottenstrasse 44 Telefon (0711) 234045/46 — Telex 07-22770
Niederlassung: 6451 Dörnigheim, Kennedystrasse 73, Telefon (0-61-81) 44381
In der Niederlanden und Belgien
durch die Firma Grand Prix, Oirshot 2391, den Henvel 3

Exporteur:

Danubiana
export * import



Bukarest — Rumänien, Bd. Republicii 10, Postfach 764
Telefon: 13-50-68, Fernschreiber: 184, 185, Telegr. — Adr.: DANEXIM

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COLORANŢI, COSMETICE ŞI LACURI

BUCUREŞTI—ROMÂNIA
Bd. Ion Şulea nr. 246 — Sectorul 4 — Telefon: 43.35.80 — Telex: 011.448

Realizează prin întreprinderile specializate

ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE — Bucureşti ✦ FABRICA DE ANTIBIOTICE — Iaşi ✦ TERAPIA — Cluj ✦ BIOFARM — Bucureşti SINTOFARM — Bucureşti ✦ SINTEZA — Oradea

SUBSTANŢE FARMACEUTICE

- Alcaloizi din beladonă
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Anestezice
- Antiaterosclerotice
- Antibiotice de fermentaţie
- Antibiotice de semisinteză
- Antidiabetice
- Glicoside digitalice
- Sulfamide bacteriostatice
- Sulfamide diuretice
- Tranchilizante
- Tuberculostatice
- Vitamine

SPECIALITĂŢI FARMACEUTICE

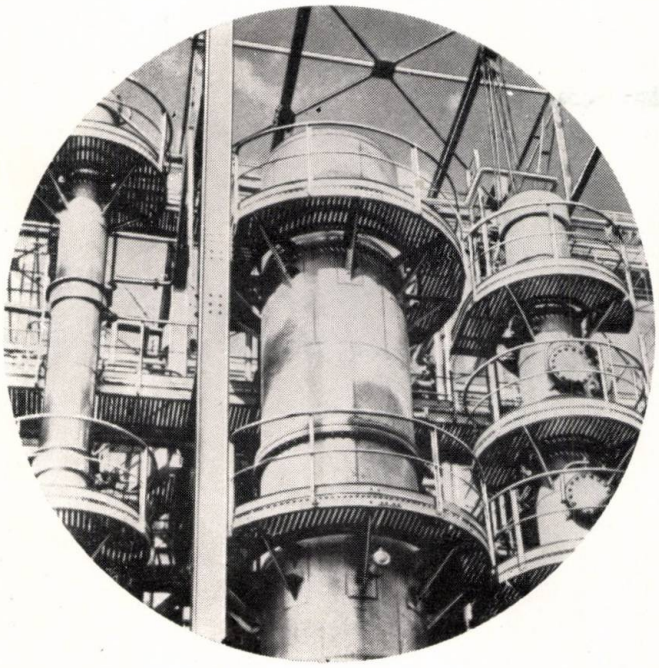
- Antibiotice
- Sulfamide
- Tuberculostatice
- Fungicide
- Antitricomonazice
- Antidiabetice
- Hormoni antehipofizari şi tiroidieni
- Enzime
- Vitamine
- Hipocolesterolemiante
- Anorexice
- Terapie calcică şi antialergică
- Tonice, trofice, reconstituante
- Antiparkinsoniene
- Tranchilizante
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Parasimpaticolitice-spasmolitice
- Anestezice locale
- Antitusive
- Cardiotonice
- Antianemice
- Anticoagulante
- Diuretice
- Fermenţi digestivi
- Antiseptice intestinale
- Coleretice

MEDICAMENTE ORIGINALE ROMÂNEŞTI:

- Gerovital H_3^R
- Aslavital ^{R}
- E T O ^{R}
- Folcisteină U^R
- Gastrofibran ^{R}
- Pelox
- Microcomprimate pentru antibiograme

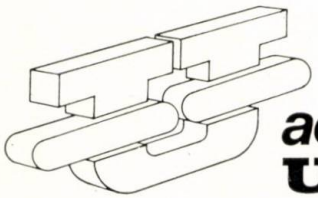
Exportator: IMECO Întreprindere de Comerţ Exterior Bucureşti — România
Str. Sf. Gheorghe Nou nr. 19 Telefon: 12.01.72

de la petrochimie... la chimia de mare precizie!



acetonitril Ugilor

Acetonitril-ul este un disolvant polar cu multiple întrebuinţări atît în petrochimie cît şi în chimia de mare precizie. El oferă numeroase posibilităţi de aplicare în sinteza organică precum şi în scopuri de separare şi purificare.
Acetonitril-ul este perfect potrivit pentru toate aceste aplicaţii. Dat fiind puritatea sa, acetonitril-ul Ugilor este în special destinat spre utilizare în industriile supuse unor norme riguroase, cum este în primul rînd industria farmaceutica.



acetonitril UGILOR

Direcţia Comerciala :
5, rue du Général-Foy - 75366 Paris - Cedex 08

Bine-voiţi a-mi trimite, fără nici un angajament din partea mea, o documentaţie privitoare la acetonitril-ul

Intreprinderea _____

Numele _____

Strada _____ N-ul _____ Tara _____

Inapoiaţi acest bon, completat în regulă, agentului din ţara Dvs sau în lipsa acestuia, la : Direction Commerciale Ugilor, 5, rue du général-Foy - 75366 Paris - Cedex 08 - France

AFRICA DE SUD - Carst & Walker Pty Ltd -130 Commissioner Street, Johannesburg, P.O. Box 5500.

ANGLIA - Kingsley & Keith (Chemicals) Ltd - Suffolk House, George Street - Croydon, CR 9 3 QL.

ARGENTINA - Francolor S.R.L. - Libertad 1325, Buenos Aires.

AUSTRALIA - Brown & Dureau Ltd - Dureau House, Kavanagh & Ireland Streets, South Melbourne, 3205 Vic., P.O. Box 24 - 38-44 Mountain Street, Sydney, 2000 N.S.W., P.O. Box 3894.

AUSTRIA - Donau Chemie Aktiengesellschaft - Am Heumarkt 10 - 1030 Viena, B.P. 30.

BELGIA - Ets V. Marcoux - 4/10 rue du Dobbelenberg, 1130 Bruxelles.

BRAZILIA - Scanbras Industrial e Commercial S.A. - Rua Marquês de Itu, 70 - 10° Andar, Caixa Postal 8178 - Sao Paulo.

DANEMARCA - Kemitura A/S - Römersgade 3, Copenhaga K.

ELVETIA - Sugro A.G. - Sevogelstrasse 21, Basel CH 4002 - Basel Postfach.

FINLANDA - Oy Sokemia AB - Mannerheimintie 9 A, Helsinki 10.

GRECIA - E.G. Rigas S.A. - 32 Marni Street, Atena 102.

ISRAEL - Manfred Gottesmann - 22, Lilienblum Street, Tel-Aviv, P.O. Box 1252.

ITALIA - Ugine Kuhlmann Chimica SpA - Via Cadorna 34, 20032 Cormano - Milano.

MEXIC - Cia Mexicana Francolor S.A. - Calle San Andres Atoto 100, Naucalpan de Juarez - Edo de Mexico - Mexico, Apartado 659.

NORVEGIA - Finn Alsing As - Dronningensgate 8, Oslo 1, P.O. Box 364.

NOUA ZELANDA - Brown & Dureau Ltd - 14 Heather Street, Parnell, Auckland 1, P.O. Box 2191.

OLANDA - Nefran-Chemie N.V. - Nijenburg 150, Buitenveldert, Amsterdam, P.O. Box 7917.

PORTUGALIA - A.F. Gouveia Lda - Avenida Infante Santo 52-1°, Lisabona, B.P. 3101.

REPUBLICA FEDERALA GERMANIA - Brenntag GmbH - Reichspräsidentenstrasse 21/25-4330, Mülheim/Ruhr - Postfach 010320.

SPANIA - Ugimica SA - Torre de Madrid, Princesa 1 - Planta 10 n° 11, Madrid 8.

SUEDIA - Aktiebolaget Trebec - Floragatan 2, S 102 45, Stockholm 5, P.O. Box 5208.

TURCIA - Pabalk Ticaret Limited Sirketi - Mesrutiyet Caddesi n° 99/1 Tarhan Han-Istanbul, P.O. Box 149, Beyoglu.

U.S.A. - Intsel Corp. - 825 Third Avenue, New York 10022 N.Y.

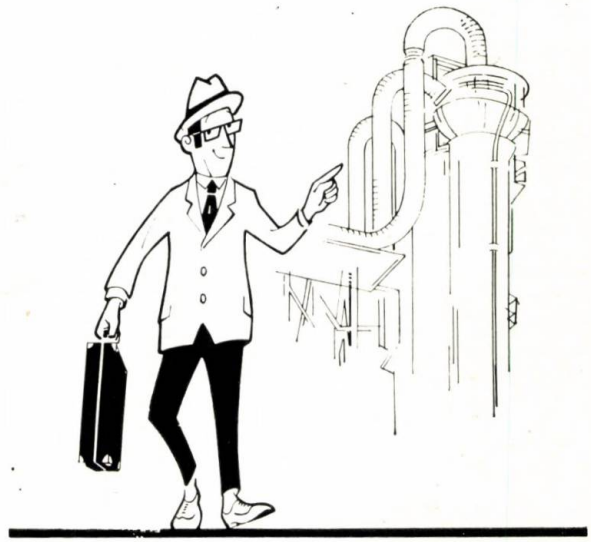
VENEZUELA - Ugine Kuhlmann Quimica Venezolana S.A. - Apartado de Correos, 62463 Chacao - Caracas.

YUGOSLAVIA - Marcel Levecq - 18 rue Volney - 75002 Paris - France.

psycho 78253 A

PUBLICOM

Reprezentăm industria chimică a unei întregi națiuni!



În această serie de texte am făcut reclamă numai pentru noi: cine sîntem, ce, cum și unde desfacem produsele noastre.
Acest tablou ar fi însă incomplet, dacă nu am prezenta industria chimică și farmaceutică cehoslovacă ale cărei produse le exportă firma noastră.
Industria chimică și farmaceutică cehoslovacă cuprinde: 197 000 mii de cadre în producție și în cercetare; o producție anuală în valoare de 2,15 miliarde dolari, din care circa 15% este destinată exportului; 77 fabrici mari și mijlocii; 80 institute de cercetări; mii de produse.
Chimia este ramura industrială cu cel mai mare ritm de creștere din Cehoslovacia. Ritmul de creștere anual reprezintă peste 10,6%. Cele mai importante investiții din acest deceniu sînt alocate producției chimice, petrochimice, obținerii de materiale plastice și îngrășămintelor chimice.
Acest potențial industrial imens reprezintă baza rezultatelor noastre pe care le obținem la export și în serviciile largi cu clienții, rezultate, care vă stau și D-voastră la dispoziție.

Anul acesta împlinim 25 de ani de activitate în comerțul exterior. Un sfert de veac de muncă pentru o viață mai bună și mai îmbelșugată pentru toți.

CHEMAPOL

CHEMAPOL AG
Kodanská 46
100 10 PRAHA 10/Cehoslovacia

PUBLICOM

PARIS 5-12 JUIN 1974

EUROPLASTIQUE
EUROCAOUTCHOUC

EXPOZIȚIE INTERNAȚIONALĂ DE MATERIALE PLASTICE, DE CAUCIUC ȘI DE ECHIPAMENTE ADECVATE

PATRONATĂ DE **EUROMAP**

12 hectare suprafață de expunere — 900 expozanți din 22 de țări

PARCUL EXPOZIȚIEI — **PORTE DE VERSAILLES**

PENTRU ORICE INFORMAȚIE, ADRESAȚI-VĂ LA

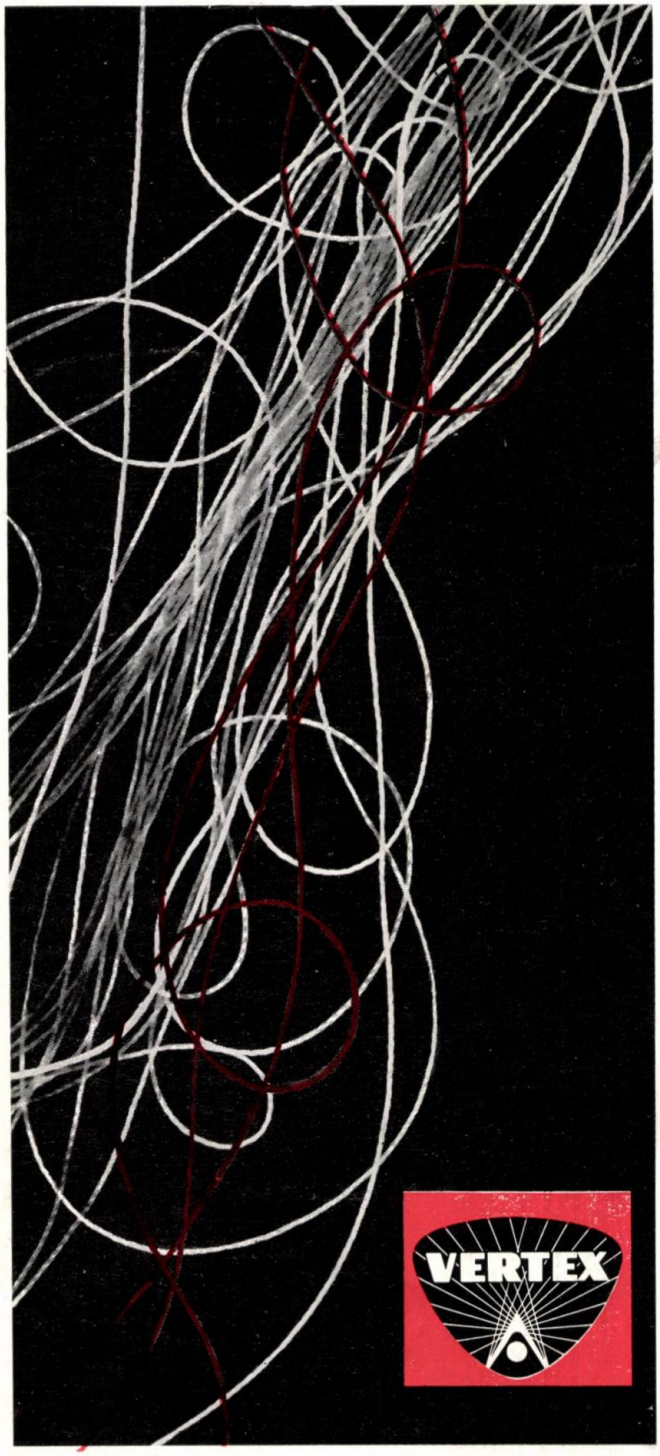
EUROPLASTIQUE - 10 RUE DU MONT THABOR - 75001 PARIS

NUMELE ..... ÎNTREPRINDEREA ..... FUNCȚIA .....

ADRESA .....

PUBLICOM

FIBRE DE MĂTASE DIN STICLĂ •
UN MATERIAL AL PREZENTULUI
ȘI VIITORULUI



Produsele noastre sînt destinate în special industriei de materiale plastice și industriei electronice:
— semitort de sticlă (pentru procedeele de extrudere, de trefilare și de bobinare);
— rețea de mătase de sticlă (pentru fabricație manuală);
— mătase de sticlă tăiată;
— fire de mătase din sticlă — benzi de mătase din sticlă.

PRODUCĂTOR: VERTEX LITOMYŠL, SKLOPLAST, TRNAVA, CEHOSLOVACIA,
EXPORTATOR: GLASSEXPORT A. G. LIBEREC — CEHOSLOVACIA

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE
ROUMAINE
DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne*

✧ *Frappante*

✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pliene évolution

CHIMIMPORTEXPORT

CHIMIMPORTEXPORT

BUCAREST - ROUMANIE

ENTREPRISE D'ÉTAT POUR LE COMMERCE EXTÉRIEUR EXPORT ET IMPORT DE PRODUITS CHIMIQUES

SUBSTANCES INORGANIQUES

SOUDE CAUSTIQUE (HYDROXIDE DE SODIUM)
SOUDE CALCINÉE (CARBONATE DE SOUDE) LÉGÈRE ET DENSE
BICARBONATE DE SODIUM (PHARMACEUTIQUE ET ALIMENTAIRE)
SILICATE DE SODIUM
SULFATE D'ALUMINIUM
CARBURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
CHLORE LIQUIDE
ACIDE CHLORHYDRIQUE
CHLORURE D'ALUMINIUM (ANHYDRE)
CARBONATE DE MAGNÉSIUM (LÉGER)

INTERMEDIAIRES ET SOLVANTS ORGANIQUES

ACÉTONE
ACRYLONITRILE
PHÉNOL
ACÉTONITRILE
TRICHLOROÉTHYLÈNE
PERCHLORÉTHYLÈNE (TETRACHLORO-ÉTHYLÈNE)
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
ISOBUTANOL (ALCOOL ISOBUTYLIQUE)
OCTANOL (2-ÉTHYL-HEXANOL)
ALCOOLS GRAS SYNTHÉTIQUES, FRACTIONS: C_7-C_9, $C_{12}-C_{11}$ ET $C_{15}-C_{18}$
ANHYDRIDE MALÉIQUE

ALCOYLEAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
MONOISOPROPYLAMINE

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUE

MATIÉRES PLASTIQUES ET RÉSINES SYNTHÉTIQUES

Chlorure de polyvinyle poudre (types de suspension et d'emulsion)
Polyéthlyène — types de haute et de basse pression
Copolymères ethylène-acétate de vinile
Polystyrène standard et antichoc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE, TYPE BUTADIÈNE STYRENIQUE

CAROM® 1500 (SBR 1500) CAROM® 1502 (SBR 1502) CAROM® 1712 (SBR 1712)

NOIR DE CARBONE

CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300® (SRF 1)
REBONEX® H (HAF)
REBONEX® HS (HAF HS)
REBONEX® I (ISAF)
REBONEX® IH (ISAF HS)

PRODUITS ANTIPARASITAIRES

Dichlorodiphényltrichloroéthane technique (pour formuler des insecticides)
Hexachlorocyclohexane technique (pour formuler des insecticides)
Fongicide à base de chlorure d'éthylmercure (pour le traitement des semences)
Herbicide à base de dichloro-2,4-phenoxyacétate de sodium

ADDITIFS BIOSTIMULATEUR POUR LA NOURRITURE DES ANIMAUX

Chlorure de choline — 70% solution aqueuse

CHIMIMPORTEXPORT
BUCAREST—ROUMANIE
10, Bd. Republicii, boite postale 525
Téléphone 16 06 36
Télex 011184 et 011185
Telegrames
CHIMIMPORTEXPORT

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII
ȘI PETROCHIMIE — PLOIEȘTI

combinatul petrochimic pitesti

MUNICIPIUL PITEȘTI — JUDEȚUL ARGEȘ

1974 MAR 19

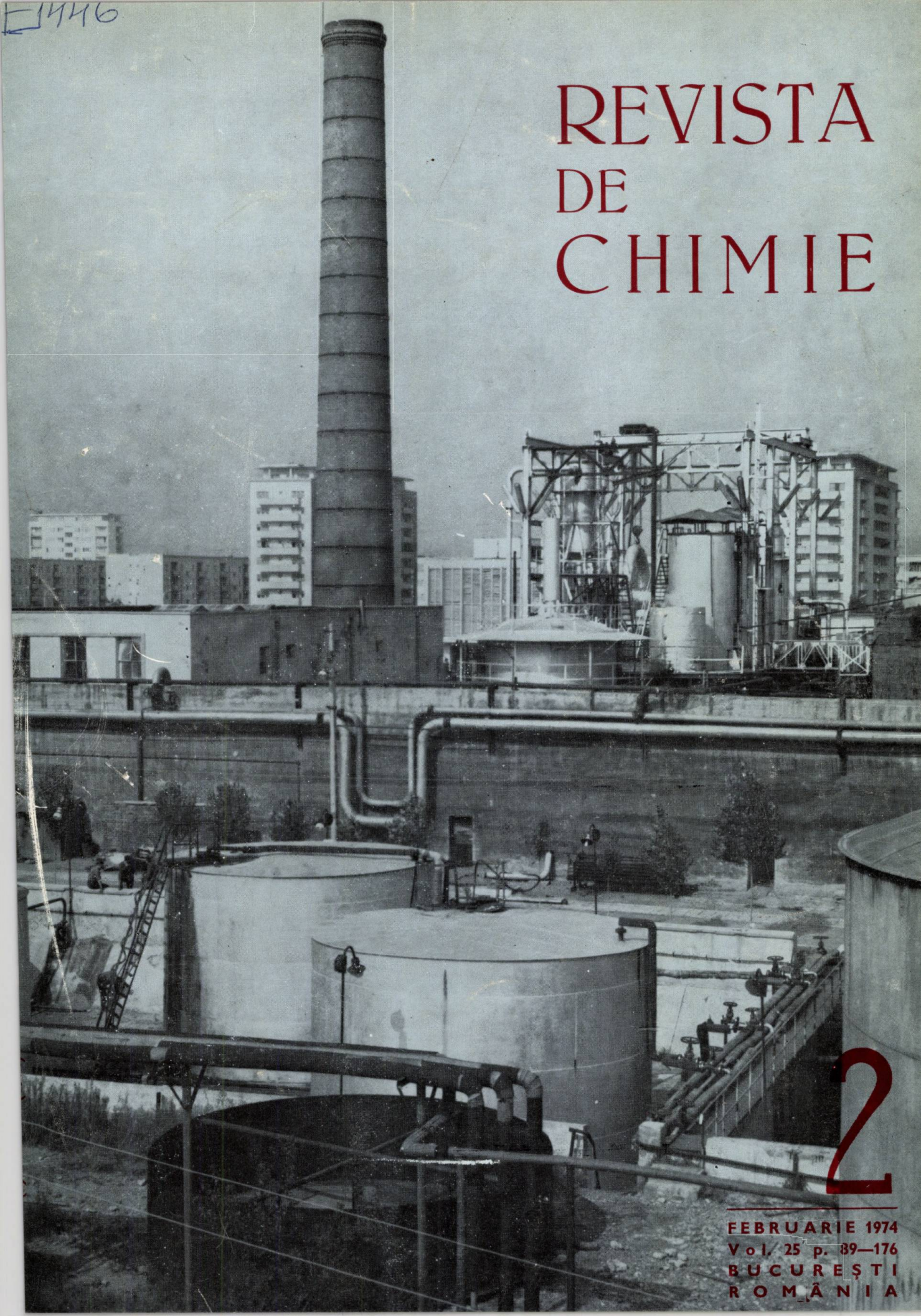
acrilonitril

un produs cu înalte calităţi, la nivel mondial, este intens utilizat la fabricarea fibrelor sintetice şi a cauciucului nitrilic

Informații detaliate obțineți la:
COMBINATUL PETROCHIMIC-PITEȘTI
Șos. Giurgiului nr. 127, jud. Argeș
Telefon: 32.049 ● Telex: 018236; 018248
ROMÂNIA

E1446

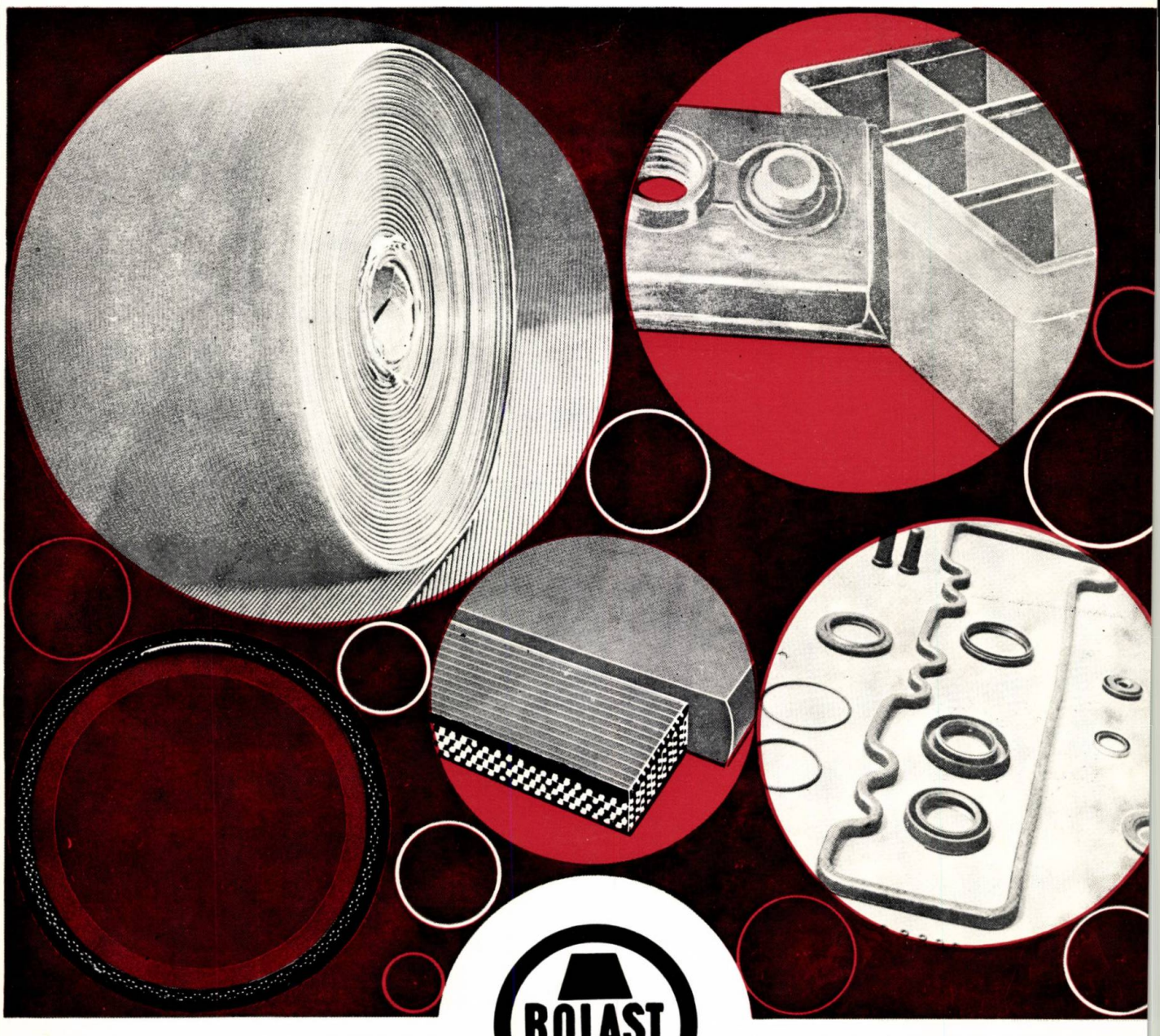
REVISTA DE CHIMIE



2

FEBRUARIE 1974
Vol. 25 p. 89—176
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

COMBINATUL DE ARTICOL
TEHNICE DIN CAUCIUC • PITEST



ROLAST
PITEȘTI

Str. Dobrogeanu Gherea nr. 82
Tel. 33377

produce:

- *Benzi transport cu cord de oțel*
- *Benzi cu inserție sintetică și textilă*
- *Curele late*
- *Plăci — covoare*
- *Pînze combine*
- *Furtune*
- *Manșoane radiator auto*
- *Garnituri presate*
- *Articole de ebonită*
- *Roți și valțuri cauciucate*
- *Articole confecționate*
- *Soluții — adezivi chituri*
- *Garnituri profilate compacte și buretoase*

Nr. 2
FEBRUARIE
VOL. 25
1 9 7 4

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

M. FLORESCU 89—94 Realizări, sarcini și perspective în dezvoltarea industriei chimice din România

I. LUPȘA și C. BILEGAN 95—101 Cercetări privind aminoliza oxazolonelor nesaturate. IV. Morfolide, piperidide, ciclohexilamide, ß-hidroxietilamide

M. IOVU și F. ISPAS 102—106 Bis-eteri aromatici. Condensarea hidrochinonoxidului disodic cu derivați monoclormetilați

F. BADEA și F. URSEANU 107—111 Coloranți cu structură nafto (2,3—c) acridano (5,6—cd) pirazol—4,10-dionică. Caracterizare spectrală.

C. A. COCIAȘU 112—114 Anilina din fenol

C. LEONTE, L. IRIFM, C. CALISTRU, St. RITTER și I. NIȚU 115—118 Cercetarea procesului de caustificare cu var provenit din descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat

D. CONSTANTINESCU, E. DANCIU și I. ATANASIU 119—124 Pile de combustie cu combustibil lichid. I. Electrodul de oxigen

V. Z. ANGHELOV, D. I. DIMITROV, A. T. BADEV, V. V. BADEVA și D. N. CIAKROV 125—127 Oxidarea în fază lichidă a monoolefinelor superioare în prezența promotorilor de bor. Analiza statistică a procesului

I. GRIGORIU: 128—132 Modelarea pe calculatoare electronice a instalațiilor chimice

E. NICULESCU-MIZIL, L. BADEA și I. BELCEA 133—135 Determinarea duratei optime de exploatare a unui utilaj chimic, prin programare dinamică

V. RADCENCO 136—141 Influența pierderilor provocate de ireversibilitate asupra economicității instalațiilor de lichefiere și separare a gazelor

G. LESCENCO și Ec. PÎRLIGRAS 142—145 Cercetări pentru stabilirea unor metode obiective de apreciere a eficacității protecției anticorosive a sistemelor de vopsire

L. STOIAN 146—150 Aspecte teoretice ale coroziunii intercristaline a tablelor placate cu oțel austenitic

CHIMIE ANALITICĂ

G. BAIULESCU și T. CONSTANTINESCU 151—152 Utilizarea reactivului Dragendorff în C. S. S., în cazul adsorbanților și developanților alcalini

M. FĂTU 152—154 Analiza băilor de fosfatare a materialelor feroase

E. BEKE 155—156 Analiza prin spectrografie de emisie a unor compuși de litiu

C. MANOLIU, B. TOMI și F. PETRUC 157—159 Studiu comparativ al comportării cobaltului în emisie în flacără în prezența unor anioni

H. POPESCU, V. POP și C. OPFERMANN 160—161 Metil-benzen în cromatografia pe strat subțire a uleiurilor volatile

PROGRESE ÎN CHIMIE
163—165

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
166—171

DOCUMENTARE
172—174

CONTENTS

M. FLORESCU

Achievements, Tasks and Perspectives in the Development of the Chemical Industry in Romania 89

I. LUPŞA, C. BILEGAN

Researches concerning the Aminolysis of Unsaturated Oxazolones. IV. Morpholides, Piperidines, Cyclohexylamides, β-Hydroxiethylamides 95

M. IOVU, F. ISPAS:

Aromatic Bis-Ethers. The Condensation of the Disodic Hydroquinonoxide with Monochlormetilated Derivates 102

F. BADEA, F. URSEANU

Dyes with Naphto (2,3-c) Acrydano (5,6-cd) Pyrazol−4,10-Dionic Structure. Spectral Characterization. 107

C. A. COCIAŞU

The Aniline from Phenol..... 112

C. LEONTE, L. IFRIM, C. CALISTRU, ST. RITTER, I. NIŢU

Studying the Caustification Process with Lime Resulting from the Thermal Decomposition of Precipitated Calcium Carbonate. 115

D. CONSTANTINESCU I. ATANASIU, E. DANCIU

Combustion Piles with Liquid Fuel. I. The Oxigen Electrode 119

V. Z. ANGHELOV, D. I. DIMITROV, A. T. BADEV, V. V. BADEVA, D. N. CIAKROV

The Oxidation in Liquid Phase of Superior Monoolefines in the Presence of Boron Promoters. The Statistical Analysis of the Process..... 125

I. GRIGORIU

The Modelling of the Chemical Installations by Electronic Computers.... 128

E. NICULESCU-MIZIL, L. BADEA, I. BELCEA

Determining the Optimum Exploitation Duration of a Chemical Equipment by Dynamic Programming..... 133

V. RADCENCO

The Influence of Losses Caused by Irreversibility on the Economic Efficiency of Gas Liquefaction and Separation Installations 136

G. LESCENCO, EC. PÎRLIGRAS

Research Aiming at Establishing Some Objective Methods for Estimating the Efficiency of the Anticorrosive Protection of Dyeing Systems 143

I. Lupşa, C. Bilegan: **Researches concerning the Aminolysis of Unsaturated Oxazolones. IV. Morpholides, Piperidines, Cyclohexylamides, ß-Hydroxiethylamides**

By aminolytical opening of two series of unsaturated oxazolones under the action of cyclohexylamine, piperidine, morpholine and monoethanolamine, there have been obtained five new types of derivates which were analysed from the elementary viewpoint and physically characterised. On the basis of the I.R. spectra recorded their structure has been established and by corroborating the own data with those supplied by the literature, the configurative and conformational possibilities of the molecule have been discussed.

The study of the kinetic formation of the products shows that the process develops following a II-nd order kinetics, and the reaction speed depends on the nature of the substituents in the positions 4 and 2 of oxazolone, on the basicity of amine and the steric charge of aminic N.

Rev. Chim., **25**, nr. 2, 1974, p. 95
D.C. 542.958.3:547.822.3

F. Badea, F. Urseanu: **Dyes with Naphto [2,3-c] Acrydano [5,6-cd] Pyrazol-4,10-Dionic Structure. Spectral Characterization**

The paper presents the absorption maximums characteristic in visible of some new dyes with naphto [2,3-c] acrydano [5,6-cd] pyrazol-4,10-dionic structure and discusses the displacement of the absorption bands in the visible spectrum as related with the nature and position of the substituents in the molecule.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 107
D.C. 668.8:543.42

C. Leonte, L. Ifrim, C. Calistru, St. Ritter, I. Niţu: **Studying the Caustification Process with Lime Resulting from the Thermal Decomposition of Precipitated Calcium Carbonate. II.**

The possible macrokinetic mechanisms of the caustification process of the Na_2CO_3 solutions with CaO have been worked out and the most probable mechanism has been established by the analysis of the experimental data. It has been established that the caustification process of Na_2CO_3 solutions with lime resulting from $CaCO_3$ pp. develops in conditions similar to those existing in industry on using the lime resulting from limestone. These results open the prospect of turning to account $CaCO_3$ pp, thus improving the lime balance in a soda plant and solving the pollution problem.

Rev. Chim., **25**, nr. 2, 1974, p. 115
D.C. 661.321

D. Constantinescu: I. Atanasiu, E. Danciu: **Combustion Piles with Liquid Fuel. I. The Oxigen Electrode**

The paper contains the results of research work carried out in order to achieve an oxigen electrode capable of working at high parameters in combustion piles. A mixture of silver and metallic oxides very finely dispersed, obtained by coprecipitation and reduction reactions has been used as catalyst.

The electrodes have been hydrophobised with polytetrafluorethene. The catalytical layer has been fixed by means of a thin PTFE film.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 119
D.C. 621.352.6

V. Z. Anghelov, D. I. Dimitrov, A. T. Badev, V. V. Badeva, D. N. Ciakorv: **The Oxidation in Liquid Phase of Superior Monoolefines in the Presence of Boron Promoters. The Statistical Analysis of the Process**

The oxidation in liquid phase of superior olefines $C_{10} - C_{14}$ up to hydroxylated compounds in the presence of boric ether in the temperature interval of 120—160°C and at flows of 300—700 l/kg.h for 1—6 hours has been studied.

The information obtained concerning the process have been processed by statistical analysis. By means of the electronic computer there have been established the regression relations for $G_c = f(T, \tau)$, $G_c = f(B, \tau)$ and $G_{cmax} = f(B)$.

The influence of the main kinetic factors on the process has been studied.

Rev. Chim., **25**, nr. 2, 1974, p. 125
D.C. 547.313:542.943

I. Grigoriu: **The Modelling of the Chemical Installations by Electronic Computers**

Some aspects are presented of the mathematical modelling of the technological installations from soda plants working by the ammoniacal process.

Starting from the Pacer model an algorythm is suggested for processing the chemical engineering, as well as the technical and economic data for the flows specific to soda plants, i.e. ammonia, carbon dioxide, sodium chloride.

The sodium yield is suggested as an optimizing index.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 128
D.C. 66.001.57

L. STOIAN:

Theoretical Aspects of the Intercrystalline Corrosion of the Sheets Plated with Austenitic Steel..... 146

ANALYTICAL CHEMISTRY

G. BAIULESCU, T. CONSTANTINESCU

The Utilization of the Dragendorff Reactant in C.S.S. in the Case of Alkaline Absorbents and Developants.... 151

M. FĂTU

The Analysis of the Phosphating Bathes of Ferrous Materials 152

E. BEKE

The Analysis by Emission Spectrography of Some Lithium Compounds 155

C. MANOLIU, B. TOMI, F. PETRUC

A Comparative Study of the Behaviour of Cobalt in Flame Emission in the Presence of Some Anions..... 157

H. POPESCU, V. POP, C. OPFERMANN

Methyl-Benzenes in the Thin-Layer Chromatography of Volatile Oils 160

E. Niculescu-Mizil, L. Badea, I. Belcea: **Determining the Optimum Exploitation Duration of a Chemical Equipment by Dynamic Programming**

The equations allowing to determine the maximum cumulated benefit achieved in a chemical plant by maintainins or replacing the basic equipment according to the dynamic programming principle are presented.

The equations contain the value of the commodity output (of the equipment used) and the value of the investment for new equipment, the commodity output costs and the maximum cumulated benefit as a function of the stage and state of the process.

An example of calculus solved by means of an electronic computer is presented.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 133
D.C. 66:621—503.55

V. Radcenco: **The Influence of Losses Caused by Irreversibility on the Economic Efficiency of Gas Liquefaction and Separation Installations**

The aim of the paper is to determine the losses caused by the internal and external irreversibility of the Linde and Claude-Heilandt liquefaction processes. On the basis of the theorem of Govy-Stodola there have been established the balances of losses caused by irreversibility for the two types of liquefaction installations.

The necessity is stressed of improving from the constructive and thermogasodynamic viewpoint the piston detentors.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 133
D.C. 66.078

G. Baiulescu, T. Constantinescu: **The Utilization of the Dragendorff Reactant in C.S.S. in the Case of Alkaline Absorbents and Developants**

Since the Dragendorff reactant (Me^{I} [Bi J_4]) is only stable in certain medium conditions and especially of pH, it is advisable to perform a previous pulverization in order to ensure first of all an acid medium for a long time. The pulverization will be made with a mixture of tartric acid and acetic acid in water and acetone, i.e. the components of a preparation recipe of the mentioned reactant. The acid medium created stabilizes for a long time both the Me^{I} [Bi J_4] complex for the yellow-slightly orange colour (the chromatoplate ground) and the complex formed between the reactant and the compounds in the separate spots (in most cases it is compound [Bi J]$_1$. Acetone favours the rapid drying process, thus eliminating the disadvantage of an exclusively aqueous medium.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 151
D.C. 54—51

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Достижения, задачи и перспективы по радвитию химическои промышленности в Румынии 89

И. ЛУПША, К. БИЛИГАН

Исследования по аминолозе ненасыщенных оксазолонов (IV). Морфолиды, пиперидины циклогегсил амиды, гидроксиэтиламиды.. 95

М. ИОВУ, Ф. ИСПАС

Ароматические бис-эфиры. Конденсация дисодового гидроксиноноксида с монохлометиловыми производными 102

Ф. БАДЯ, Ф. УРСЯНУ

Красители с нафто [2,3-c] акридано [5,6ь] с пиразол-4,10-дионной структурой. Спектральная характеристика. 107

К. А. КОЧИАШУ

Анилин из фенола 112

И. Лупша, К. Билиган: **Исследования по аминолизе ненасыщенных оксазолонов (IV). Морфолиды, пиперидины, циклогексиламиды, гидроксиэтиламиды**

Аминолитическим раскрытием двух серий ненасыщенных оксазолонов под действием: циклогексиламина, пиперидина, морфолина и моноэтаноламина получили пять типов новых производных, которые были анализированы элементарно и охарактеризованы с физической точки зрения. На основание полученных И. К. спектров установили их структуру и путем сравнения данных с литературными данными, обсуждали конфигуративно-конформационные возможности молекулы. Изучение кинетики образования продуктов указывает что процесс проходит по кинетике 11-го порядка, скорость реакции зависит от: природы замещенных из позиции 4 и 2 оксазолина, основность амина и стерической N-аминовой нагрузки.

Rev. Chim. 25, nr. 2, 1974, p. 95.
Д.К. 541.958.3: 547.822.3

Ф. Бадя, Ф. Урсяну: **Красители с нафто [2,3-c] акридано (5,6 cd)** пиразол-**4, 10-дионной структурой. Спектральная характеристика**

В работе приводятся максимы характерной видимой абсорбции ряда новых синтетизированных красителей с нафто [2,3-c] акридано (5,6 cd) пиразол-4, 10 дионной структурой и обсуждается передвижение абсорбционных полос из видимого спектра в отношение с родом и позицией замещенных из молекулы.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 107
д.к. 668.8.543.42

К. Леонте, Л. Ифрим, К. Калистру, Ст. Риттер, И. Ницу: **Исследование процесса каустификации известью получаемой из технического разложения осадочного карбоната кальция**

Разработали макрокинетические процессы каустификации растворов Na_2CO_3 с CaO и путем анализа опытных данных установили самый вероятный механизм. Далее установили, что процесс каустификации растворов Na_2CO_3 с известью полученной из $CaCO_3$ pp. проходит в таких же условиях как и в промышленности при использовании извести происходящей из известняка. Эти результаты открывают перспективу освоения $CaCO_3$ pp, с улучшением баланса извести на содовом заводе решая вопрос загрязнения.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 115
д.к. 661.321

К. ЛЕОНТЕ, Л. ИФРИМ, К. КАЛИСТРУ, СТ. РИТТЕР, И. НИЦУ

Исследование процесса каустификации известью получаемой из технического разложения осадочного карбоната кальция 115

Д. КОНСТАНТИНЕСКУ, И. АТАНАСИУ, Е. ДАЧИН

Элементы сгорания с жидким топливом. Кислородный электрод 119

В. З. АНГЕЛОВ, Д. И. ДИМИТРОВ, А. Т. БАДЕВ, В. В. БАДЕVА, Д. Н. ЧАКРОВ

Оксидирование в жидкой фазе высших моноолефинов в присутствие инициаторов бора. Статистический анализ процесса. 125

И. ГРИГОРИУ

Моделирование на электронных машинах химических установок 128

Е. НИКУЛЕСКУ-МИЗИЛ, Л. БАДЯ, И. БЕЛЧА

Определение оптимальной продолжительности эксплуатации химической установки путем динамического программирования 133

В. РУДЕНКО

Влияние потерь произведенных необратимостью, на экономичность установок по ожижению и отделению газов. 136

Г. ЛЕСЧЕНКО, ЕК. ПЫРЛИГРАС

Исследование по установлению ряда объективных методов по оценке эффективности антикоррозийной защиты систем окраски 143

Л. СТОЯН

Теоретические аспекты межкристаллической коррозии плиток плакированных аустенитовои сталью 146

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. БАЮЛЕСКУ, Т. КОНСТАНТИНЕСКУ

Применение реактива Драгендорф в Социалистической Республике Чехословакия в случае щелочных поглотителей и проявителей 151

М. ФЭТУ

Анализ ванн по фосфатированию железистых материалов 152

Е. БЕКЕ

Анализ путем эмиссионной спектрографии ряда составных лития 155

К. МАНОЛИУ, Б. ТОМИ, Ф. ПЕТРУК

Сравнительное изучение поведения кобальта в пламенной эмиссии в присутствие ряда анионов .. 157

С. Х. ПОПЕСКУ, В. ПОП, К. ОПФЕРМАН

Метил-бензолы в хроматографии на тонком слое улетучивающихся масел 160

Д. Константинеску, И. Атанасиу, Е. Дачин: **Элементы сгорания с жидким топливом. Кислородный электрод**

Доклад содержит результаты ряда исследований направленных к достижению кислородного электрода, способного к работе на повышенных параметрах в элементах сгорания. В качестве катализатора использовали смесь серебра и металлических окисей, очень тонко распыленной, полученной путем реакции по соссаждению и редукции. Электроды были гидрофобированы политетрафторэтеном. Закрепление каталитического слоя произвели при помощи тонкой пленки политетрафторэтилена.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 119
д.к. 621.352.6

В. З. Ангелов, Д. И. Димитров, А. Т. Бадев, В. В. Бадева, Д. Н. Чакров: **Оксидирование в жидкой фазе высших моноолефинов в присутствие инициаторов бора. Статистический анализ процесса**

Изучали оксидирование в жидкой фазе высших олефинов C_{10}—C_{14} до гидроксиловых составных в присутствие борового эстера, в интервале температур 120—160 °С и при дебитах в 300—700 l/кг. ч.в продолжение 1—6 часов. Информация полученная по процессу была переработана путем статистического анализа; электронным счетчиком установили регрессивные отношения для $G_{\acute{e}} = f(T, \tau)$, $G_{\acute{e}} = f(B, \tau$. $G_{\acute{e}\,\max} = f(B($ Исследовали влияние основных кинетических факторов на процесс).

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 125
д.к. 547.313: 542.943

И. Григориу: **Моделирование на электронных машинах химических установок**

Приводятся аспекты по математическому моделированию технологических установок заводов для кальцинированной соды, которые работают по аммиачному способу. Исходя из модели Пачер, предлагается алгоритм по переработке данных химической и технико-экономической инженерии для потоков специфичных содовым заводам, (аммиак, двуокись углерода, хлористый натрий). В качестве оптимизационного показателя предлагается выход соды.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974 p. 128
д.к. 66.001.57

Е. Никулеску-Мизил, Л. Бадя, И. Белча: **Определение оптимальной продолжительности эксплуатации химической установки путем динамического программирования**

Приводятся уравнения которые дают возможность определить максимальную общую прибыль получаемую в химической установке путем сохранения или замены основного оборудования, согласно принципам динамического программирования. Уравнения содержат стоимость торговой продукции используемого оборудования и стоимость капиталовложения для нового оборудования, расходы сделанные для торговой продукции и общую максимальную прибыль, в зависимости от стадии и состояния процесса. Приводится пример расчета проведенного при помощи электронной машины.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 133
д.к. 66.621-503.55

В. Руденко: **Влияние потерь произведенных необратимостью, на экономичность установок по ожижению и отделению газов**

Статья имеет целью уточнить потери произведенные внутренней и внешней необратимостью способов ожижения Линде и Клод-Хайландт. На основание теоремы Гови-Стодола, составили балансы потерь вызванных необратимостью двух типов установок по ожижению. Выявляют необходимость конструктивного и термогазодинамического усовершенствования поршневых детенторов.

Rev. Chim. **25**, nr. 2. 1974, p. 136
д.к. 66.078

Г. Баюлеску, Т. Константинеску: **Применение реактива Драгендорф в Социалистической Республике Чехословакия в случае щелочных поглотителей и проявителей**

Так как реактив ДРАГЕНДОРФ (Me^{I} $[BiJ_4]$ не является устойчивым в некоторых условиях среды и в особенности в pH, который должен быть кислотным, необходима предварительная пульверизация, которая обеспечила бы прежде всего кислотную среду на продолжительный период времени. Пульверизация проводится смесью винно-каменной кислоты+уксусная кислота в воде и в ацетоне, т.е. составные рецепта по приготовлению вышеуказанного реактива. Произведенная кислотная среда стабилизирует на продолжительное время комплекс Me^{I} $[BiJ_4]$ для желтого-слабо-оранжевого цветов, а также комплекс образовавшийся между реактивом и составными из отдельных пятен, в большенстве случаев является типа КОМПУС. $[BiJ]_4$. Ацетон благоприятствует процессу быстрой сушки, устраняя таким образом недостаток только водной среды.

Rev. Chim. **25**, nr. 2 1974, p. 151
д.к. 54-41

INHALT

M. FLORESCU

Leistungen Aufgaben und Perspektiven in den Entwicklung der chemischen Industrie in Rumänien 89

I. LUPSA, C. BILEGAN

Untersuchungen in bezug auf die Aminolyse ungesättigter Oxazolane. IV. Morpholide Piperidine, Zyklohexylamide, ß-Hydroxyäthylamide 95

M. IOVU, F. ISPAS

Aromatisshe Bi-Äther. Kondensation des doppelsodischen Hydrochinonoxyds mit Monochlormethylderivaten..... 102

F. BADEA, F. URSEANU

Farbstoffe mit naphtenisch [2,3-c] akrydanisch [5,6-cd] pyrazolanischer-4,10-dionischer Struktur. Spektralkennzeichnung 107

C. A. COCIAŞU

Anilin aus Phenol 112

C. LEONTE, L. IFRIM, C. CALISTRU, ST. RITTER, I. NIŢU

Untersuchung des Kaustifizierungsprozesses mit Kalk, der bei der thermischen Zersetzung des abgeschiedenen Kalziumkarbonats anfällt 115

D. CONSTANTINESCU, I. ATANASIU, E. DACIN

Verbrennungszellen mit flüssigem Brennstoff .I. Sauerstoffelektrode 119

V. Z. ANGELOFF, D. I. DIMITROFF, A T. BADEW, W. W. BADEWA, D. N. TSCHIAKROFF

Oxydation der oberen Monoolefine, in flüssiger Phase, in Gegenwart der Bromaktivatoren. Statistische Analyse des Prozesses..... 125

I. GRIGORIU

Modellierung chemischer Anlagen auf elektronischen Rechnern 128

E. NICOLESCU-MIZIL, L. BADEA, I. BELCEA

Bestimmung der optimalen Betriebsdauer einer chemischen Anlage durch dynamische Programmierung 133

V. RADCENCO

Einfluss der, durch Nichtumkehrbarkeit verursachten Verluste auf die Wirtschaftlichkeit der Anlagen zur Verflüssigung und Abtrennung von Gasen 136

G. LESCENCO, EC. PÎRLIGRAS

Untersuchungen zwecks Ermittlung objektiver Bewertungsmethoden der Wirksamkeit des Korrosionsschutzes von Anstreichverfahren 143

I. Lupşa, C. Bilegan: **Untersuchungen in bezug auf die Aminolyse ungesättigter Oxazolane. IV. Morpholide, Piperidine, Zyklohexylamide, ß-Hydroxyäthylamide**

Durch aminolytischen Aufschluss von zwei Reihen ungesättigter Oxazolone unter Einwirkung von Zyklohexylamin, Piperidin, Morpholin und Monoethanolamin wurden fünf Arten neuer Derivate erzielt, die einer Elementaranalyse unterzogen und von physikalischem Standpunkt kennzeichnet wurden Aufgrund der Infrarotspektren wurde die Struktur und durch die Gegenüberstellung der somit erzielten Daten und den Angaben in der Fachliteratur die konfigurativen und konformationalen Möglichkeiten des Moleküls erörtert. Die kinetische Untersuchung der Entstehung dieser Erzeugnisse ergab, dass der Prozesse nach einer Kinetik 2. Grösse abläuft und dass die Reaktionsgeschwindigkeit von folgenden Faktoren bedingt ist: Art der Substituenten in der 4. und 2. Stellung des Oxazolans, der Basizität des Amins und der sterischen Aufladung der N-Amine.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 95
DK 542.958,3: 547.822.3

F. Badea, F. Urseanu: **Farbstoffe mit naphtenisch [2,3-c] akrydanisch [5,-ɛcd] pyrazolanischer 4,10-dionischer Struktur. Spektralkennzeichnung**

Es werden die, im sichtbaren Bereich zu kennzeichnenden maximalen Absorbtionswerte für eine Reihe neuer synthetisierter Farbstoffe mit naphtenisch [2,3-c] akrydisch [5,6-cd] pyrazolischer-4, 10-dionischer Struktur dargelegt und die Verlagerungen der Absorbtionsbänder im sichtbaren Spektrum, im Verhältnis zur Art und Stellung der Substituenten im Molekül erörtert.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 107
DK 668.8.543,42

C. Leonte, L. Ifrim, C. Calistru, St. Ritter, I. Niţu: **Untersuchung des Kaustifizierungsprozesses mit Kalk, der bei der thermischen Zersetzung des abgeschiedenen Kalziumkarbonats anfällt. II.**

Es wurden die möglichen markrokinetischen Vorgänge des Kaustifizierungsprozesses der Na_2CO_3-Lösungen mit CaO bestimmt und durch die Analyse der Versuchsdaten der vahrscheinlichsten Vorgang ermittelt. Fortfahrend wurde festgestellt, dass der Kaustifizierungsprozess der Na_2CO_3-Lösungen mit Kalk, der sich aus der $CaCO_3$-Ausfällung ergiebt, unter ähnlichen Bedingungen verläuft, wie sie in der Industrie, bei der Verarbeitung des aus Kalkstein gewonnenen Kalks bestehen. Diese Ergebnisse erschliessen die Perspektive einer Verwertung des $CaCO_3$ und der Verbesserung der Kalkbilanz in einem Sodawerk. Gleichzeitig werden auch Probleme der Umweltverschmutzung gelöst.

Rev. Chim, **25**, nr. 2, 1974, p. 115
DK 661.321

D. Constantinescu, I. Atanasiu, E. Dacin: **Verbrennungszellen mit flüssigem Brennstoff. I. Sauerstoffelektrode**

Die Arbeit umfasst die Ergebnisse von Forschungen, die auf die Entwicklung einer Sauerstoffelektrode ausgerichtet waren. Diese Elektrode muss die Voraussetzung erfüllen, unter den hohen Parametern einer Verbrennungszelle zu arbeiten. Als Katalysator wurde ein Gemisch von Silber und metallischen Oxyden in feiner Dispersion verwendet, die durch Mischpräzipitation und Reduktion gewonnen wurden. Die Elektroden wurden mit Polytetrafluoräthan hydrophobisiert. Die Katalyseschicht wurde ebenfalls mit Hilfe eines dünnen Films aus Polytetrafluoräthan befestigt.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 119
DK 621.352.6

V. Z. Angeloff, D. I. Dimitroff, A. T. Badew, W. W. Badewa, D. N. Tschakroff: **Oxydation der oberen Monoolefine, in flüssiger Phase, in Gegenwart der Bromaktivatoren. Statistische Analyse des Prozesses**

Die Oxydation der oberen Olefine $C_{10} - C_{14}$ in flüssiger Phase zu hydroxylierten Verbindungen wurde untersucht. Die Oxydation erfolgte in Gegenwart des Boresters im Temperaturbereich 120—160°C und einem Zufluss von 300—700 l/kgh innerhalb von 1—6 Stunden. Die dabei erzielten Daten wurden durch statistische Analyse ausgewertet. Mit Hilfe eines elektronischen Rechners wurden die Regressionsbeziehungen für $G_C = f(T,\tau)$, $G_C = f(B,\tau)$ und $G_{C\,max} = f(B)$ festgelgelegt. Ferner wurde der Einfluss der kinetischen Hauptfaktoren auf den Prozessablauf untersucht.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 125
DK 547.313:542.943

I. Grigoriu: **Modellierung chemischer Anlagen auf elektronischen Rechnern**

Es weden Aspekte der mathematischen Modallierung technologischer Anlagen in Werken für kalziniertes Soda, die nach Ammoniakverfahren arbeiten, dargelegt. Ausgehend vom Pacer-Modell wird ein Algorythmus für die Auswertung der Daten des chemischen Engineerings und der technisch-wirtschaftlichen Studien für spezifische Fertigungsflüsse in Sodawerken (Ammoniak, Kohlendioxyd, Natriumchlorid) vorgeschlagen. Als Optimierungskennziffer wird die Natriumausbeute empfohlen.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 128
DK 66.001.57

L. STOIAN

Theoretische Aspekte der interkristallinen Korrosion der mit Austenitstahl plattierten Bleche 146

ANALYTISCHE CHEMIE

G. Baiulescu, T. Constantinescu

Verwendung des Dragendorff-Reagens bei der Dünnschichtchromatographie im Falle der Adsorbtionsmittel und alkalischen Entwickler..... 151

M. FĂTU

Analyse der Phosphatierungsbäder eisenhaltiger Werkstoffe 152

E. BEKE

Analyse einiger Lithiumverbindungen durch Emissions-Spektrographie 155

C. MANOLIU, B. TOMI, F. PETRUC

Vergleichsstudie des Verhaltens von Kobalt in Flammenemission in Gegenwart von Anionen 157

H. POPESCU, V. POP, C. OPFERMANN

Methylbenzole in der Dünnschichtchromatographie flüchtiger Öle 160

M. FLORESCU

Réalisations, tâches et perspectives dans les développement de l'industrie chimique en Roumanie 89

I. LUPŞA, C. BILEGAN

Recherches concernant l'aminolyse des oxazolones non saturées. IV. Morpholides, pipéridines, cyclohexylamides, ß — hydroxyéthylamides..... 95

M. IOVU, F. ISPAS

**Bis-éthers aromatiques.
Le condensation de l'hydoroquinonoxyde dissodique avec des dérivés monochlorméthylés 102**

F. BADEA, F. URSEANU

Colorants à structure naphto [2,3-c] acridano [5,6-cd] pyrazol-4,10-dionique. Caractérisation spectrale 107

C. A. COCIAŞU

L'aniline du phénol..... 112

C. LEONTE, L. IFRIM, C. CALISTRU, ST. RITTER, I. NIŢU

Etude du processus de caustification avec de la chaux obtenue par la décomposition thermique du carbonate de calcium précipité. 115

E. Niculescu-Mizil, L. Badea, I. Belcea: **Bestimmung der optimalen Betriebsdauer einer chemischen Anlage durch dynamische Programmierung**

Die Verfasser beschreiben die Gleichungen für die Bstimmung des zusammengerechneten Maximalgewinn in einer chemischen Anlage durch die Beibehaltung oder Ersetzung der Grundausrüstungen, im Einver nehmen mit dem Prinzip der dynamischen Programmierung. Die Gleichungen umfassen den Wert der Warenproduktion, der eingesetzten Ausrüstungen und den Wert der Investitionen für neueAusrüstungen, die Aufwendungen für die Warenproduktion und den zusammengerechneten Maximalgewinn, im Verhältnis zum Stand und zur Lage des Prozesses. Ein, mit Hilfe eines Elektronenrechners ermitteltes Berechnungsbeispiel, wird als Veranschaulichung angeführt.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 133
DK 66:621-503.55

V. Radcenco: **Einfluss der, durch Nichtumkehrbarkeit verursachten Verluste auf die Wirtschaftlichkeit der Anlagen zur Verflüssigung und Abrennung von Gasen**

Die Arbeit betrifft die Verluste, die infolge der internen und externen Nichtumkehrbarkeit bei den Verflüssigungsverfahren Linde und Claude-Heilandt auftreten. Aufgrund des Govy-Stodola-Grundsatzes werden die Verlustbilanzen für die beiden Anlagentypen aufgestellt. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Kolbenentspanner vom konstruktiven und thermogasdynamischen Standpunkt aus zu vervollkommen.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 136
DK 66.078

G. Baiulescu, T. Constantinescu: **Verwendung des DRAGENDORFF-Reagens bei der Dünnschi chtromatographie im Falle der Adsorbtionsmittel und alkalischen Entwickler**

Nachedem das DRAGENDORFF-Reagens (Me^I $[BiZ_4]$) nur unter gewissen Mediumbedingungen vor allem *pH*, stabil ist, soll eine vorangehende Zerstäubung vorgenommen werden, um in erster Linie ein saueres Medium über eine längere Dauer zu sichern. Die Zerstäubung erfolgt mit einem Gemisch von Weinsäure und Essigsäure in Wasser und Azeton. Das auf diese Weise geschaffene sauere Medium stabilisiert auf längere Zeit den Komplex Me^I $[BiZ_4]$ für gelbe, leicht orange Farbe (die Grundfarbe der Chromatoplatte), wie auch den Komplexe aus Reagens und den Verbindungen in den separaten, Flecken. Das Azeton begünstigt die rasche Trocknung und schliesst damit den Nachteil eines rein wässrigen Mediums aus.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 151
DK 54-41

SOMMAIRE

I. Lupşa, C. Bilegan: **Recherches concernant l'aminolyse des oxazolones non saturées .IV. Morpholides, pipéridines, cyclohexylamides, ß — hydroxyéthylamides**

Par l'ouverture aminolitique de deux séries d'oxazolones non saturées sous l'action de la cyclohexylamine, de la pipéridine, de la morpholine et de la monoéthanolamine, on a obtenu cinq nouveaux types de dérivés, qui ont été analysés du point de vue élémentaire et caractérisés du point de vue physique. Sur la base des spectres en I.R. enregistrés, on a établi leur structure et en confrontant les données propres et celles fournies par la littérature, on a discuté les possibilités offertes par la configuration et la conformation de la molécule.

L'étude de la cinétique de formation des produits montre que le processus se déroule selon une cinétique de l'ordre II, la vitesse de réaction dépendant de la nature des substituants des positions 4 et 2 de l'oxazolone, de la basicité de l'amine et de la charge stérique du N-aminique.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 95
C.D. 542.958.3:547.822.3

F. Badea, F. Urseanu: **Colorants à structure naphto [2,3-c] acridano [5,6-cd] pyrazol-4, 10-dionique. Caractérisation spectrale**

On présente les maximums d'absorption caractéristiques en visible de quelques nouveaux colorants à structure naphto [2,3-c] acridano [5,6-cd] pyrazol-4,10-dionique synthétisés et on discute le déplacement des bandes d'absorption du spectre visible, en fonction de la nature et de la position des substituants de la molécule.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 107
C.D. 668.8:543.42

C. Leonte, L. Ifrim, C. Calistru, St. Ritter, I. Niţu: **Etude du processus de caustification avec de la chaux obtenue par la décomposition thermique du carbonate de calcium précipité. II.**

On a élaboré les mécanismes macrocinétiques possibles du processus de caustification des solutions de Na_2CO_3 en présence de chaux et par l'analyse des données expérimentales on a établi le mécanisme le plus probable. En outre on a établi que le processus de caustification des solutions de Na_2CO_3 avec de la chaux obtenue par la décomposition thérmique du $CaCO_3$ précipité, a lieu dans des conditions similaires à celles qui ont lieu dans l'industrie où on utilise de la chaux provenue du calcaire.

Ces résultats ouvrent la perspective de la mise en valeur du $CaCO_3$ précipité, en améliorant le bilan de la chaux dans une usine de soude et en évitant, en même temps, la pollution.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 115
C.D. 661.321

D. CONSTANTINESCU, I. ATANASIU, E .DACIN

Piles de combustion à combustible liquide. I. L'électrode d'oxygène..... 119

V. Z. ANGHELOV, D. I. DIMITROV, A. T. BADEV, V. V. BADEVA, D. N. CIAKROV

L'oxydation en phase liquide des monooléfines supérieures en présence des promoteurs du bore. L'analyse statistique du processus 125

I. GRIGORIU

Le modelage des installations chimiques par des calculateurs électroniques 128

E. NICULESCU-MIZIL, L. BADEA, I. BELCEA

La détermination de la durée optimum d'exploitation d'un outillage chimique par programmation dynamique .. 133

V. RADCENCO

L'influence des pertes provoquées par l'irréversibilité sur l'efficience économique des installations pour la liquéfaction et la séparation des gaz 136

G. LESCENCO, EC. PÎRLIGRAS

Recherches en vue d'établir des méthodes objectives pour apprécier l'efficacité de la protection anticorrosive des systèmes de teinture 143

L. STOIAN

Aspects théoriques de la corosion intercristalline des tôles plaquées avec de l'acier austénitique 146

CHIMIE ANALYTIQUE

G. BAIULESCU, T. CONSTANTINESCU

L'utilisation du réactif Dragendorff en C.S.S. dans le cas des absorbants et des développants alcalins 151

M. FĂTU

L'analyse des bains de phosphatage des matériaux ferreux 152

E. BEKE

L'analyse par spectrographie d'émission de certains composants du lithium 155

C. MANOLIU, B. TOMI, F. PETRUC

Etude comparative du comportement du cobalt en émission à flamme en présence de certains anions 157

S. H. POPESCU, V. POP, C. OPFERMANN

Méthyl-benzènes dans la chromatographie sur couche mince des huiles volatiles 160

D. Constantinescu: I. Atanasiu, E. Dacin. **Piles de combustion à combustible liquide. I. L'électrode d'oxygène**

La communication contient les résultats de recherches orientées vers la réalisation d'un électrode d'oxygène capable de fonctionner à des paramètres élevés dans des piles de combustion.
Comme catalysateur, on a utilisé un mélange d'argent et d'oxydes métalliques, très finement dispersé obtenu par des réactions de coprécipitation et réduction.
Les électrodes ont été hydrophobisés au polytétrafluoréthène. La fixation de la couche catalytique a été réalisée toujours à l'aide d'une mince pellicule de P.T.F.E.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 119
C.D. 621.352.6

V. Z. Anghelov, D. I. Dimitrov, A. T. Badev, V. V. Badeva, D. N. Ciakrov: **L'oxydation en phase liquide des monooléfines supérieures en présence des promoteurs de bore. L'analyse statistique du processus**

On a étudié l'oxydation en phase liquide des oléfines supérieures $C_{10} - C_{14}$ jusqu'à des composés hydroxylés, en présence de l'acide borique, dans l'intervalle de températures de 120—160°C et à des débits de 300 à 700 l/kg.h durant 1—6 heures.
Les informations obtenues sur le processus ont été interprétées par analyse statistique. A l'aide du calculateur électronique, on a établi les relations de régression pour $G_C = f(T, \tau)$, $G_C = f(B, \tau)$ et $G_{cmax} = f(B)$.
On a étudié l'influence des principaux facteurs cinétiques sur le processus.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 125
C.D. 547.313:542.943

I. Grigoriu: **Le modelage des installations chimiques par des calculateurs électroniques**

On présente certains aspects concernant le modelage mathématique des installations technologiques des usines de soude anhydre qui fonctionnent selon le procédé ammoniacal.
En partant du modèle Pacer, on propose un algorythme pour analyser les données d'engineering chimique et technico-économiques pour les flux spécifiques des usines de soude (ammoniac, bioxyde de carbone, chlorure de sodium).
On propose comme indice d'optimisation le rendement en sodium.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 128
C.D. 66.001.57

E. Niculescu-Mizil, L. Badea, I. Belcea: **La détermination de la durée optimum d'exploitation d'un outillage chimique par programmation dynamique**

On présente les équations permettant de déterminer le bénéfice maximum cumulé, réalisé dans une nstallation chimique par le maintien ou le remplacement des outillages de base, selon le principe de a programmation dynamique.
Les équations contiennent la valeur de la production marchande (des outillages utilisés) et la valeur de l'investissement pour les outillages nouveaux, les dépenses effectuées pour la production marchande et le bénéfice maximum calculé en fonction du stade et de l'état du processus.
On présente un exemple de calcul résolu à l'aide d'un calculateur électronique.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 133
C.D. 66.621—503.55

V. Radcenco: **L'influence des pertes provoquées par l'irréversibilité sur l'efficience économique des installations pour la liquéfaction et la séparation des gaz**

L'article a pour objet de préciser les pertes causées par l'irréversibilité intérieure et extérieure des procédés de liquéfaction Linde et Claude-Heilandt. Sur la base du théorème de Govy-Stodola, on a dressé les bilans des pertes causées par l'irréversibilité des deux types d'installations de liquéfaction.
On met en évidence la nécessité du perfectionnement constructif et thermogazodynamique des détenteurs à piston.

Rev. Chim. **25**, nr. 1974, 2, p. 136
C.D. 66.078

G. Baiulescu, T. Constantinescu: **L'utilisation du réactif Dragendorff en C.S.S. dans le cas des absorbants et des développants alcalins**

Etant donné que le réactif Dragendorff (Me^{I} [Bi J_4]) n'est stable que dans certaines conditions de milieu, notamment de pH, il est recommandable de procéder à une pulvérisation préalable qui assure, en premier lieu, un milieu acide pour une longue période. La pulvérisation se fera par un mélange d'acide tartrique et d'acide acétique en eau et acétone, les composantes d'une recette de préparation du réactif mentionné. Le milieu acide créé stabilise pour longtemps aussi bien le complexe Me^{I} [Bi J_4] pour la couleur jaune faiblement orange (le fond de la chromatoplaque) que le complexe formé entre le réactif et les composés des taches séparées (dans la plupart des cas il est composé [Bi J_4]). L'acétone favorise le processus de séchange rapide, éliminant ainsi le désavantage d'un milieu uniquement aqueux.

Rev. Chim. **25**, nr. 2, 1974, p. 151
C.D. 54—51

Nu vă faceți probleme pentru spălări—degresări!...

DERO

E la dispoziția dumneavoastră!...

GAMA DE PRODUSE **DERO** S-A ÎMBOGĂȚIT CU:

- Degresanți industriali pentru utilaje, piese feroase și neferoase.
- **DERO LB** produs specific pentru spălat ambalaje din sticlă (ind. de bere, ape minerale etc.).
- Noi produse lichide și neferoase de spălare:

LUXIL pentru veselă, faianță, etc. . . .

S A L pentru spălarea autovehiculelor.

- Noi auxiliari pentru industria constructoare de mașini.

SEDERO 100 * DERO R * DERO RA * DERO T

DERO S * CONCENTRAT N. D. 5

- Sicativi metalici și acizi naftenici distilați

REȚINEȚI:

DERO

PLOIEȘTI

B-dul Republicii nr. 291

telefon 971—32838
971—31528
971—21864

telex — 019—239

PRIN SPECIALIȘTII SĂI DĂ ASISTENȚĂ TEHNICĂ ÎN PROBLEME DE SPĂLARE ȘI DEGRESARE

Mihail Florescu
ministrul industriei chimice

Realizări, sarcini şi perspective în dezvoltarea industriei chimice din România

În mai puţin de un sfert de veac, omenirea a intrat într-o nouă fază a civilizaţiei, datorită revoluţiei ştiinţifice şi tehnice, care a dat un nou impuls dezvoltării industriei pe plan mondial.

Transformările revoluţionare care s-au produs în societatea contemporană şi gigantica revoluţie ştiinţifică şi tehnică mondială au dat naştere unor mutaţii radicale în gîndirea umană, cu puternice repercusiuni asupra dezvoltării sociale şi economice a umanităţii în ansamblul ei.

Revoluţia ştiinţifică şi tehnică contemporană are un caracter multiform şi îmbrăţişează întregul front al ştiinţelor naturale şi tehnice, repercutîndu-se puternic în progresul tehnic realizat în toate domeniile, ca şi în viaţa socială în ansamblul său.

Trebuie menţionat, că o caracteristică a revoluţiei ştiinţifice şi tehnice rezidă tocmai în strînsa legătură care există între diversele ramuri ale ştiinţei şi între acestea şi industrie.

Dealtfel, ce dovadă mai elocventă a acestui ciclu: ştiinţă — industrie — ştiinţă, decît cercetările chimiei în domeniul carburanţilor care a făcut posibilă realizarea motoarelor cu reacţie, respectiv a fuzeelor care au permis lansarea unor sateliţi artificiali ai pămîntului, dînd astfel posibilitatea abordării programului de cercetări cosmice.

Una din caracteristicile principale ale epocii noastre este caracterul universal al acestei revoluţii ştiinţifice şi tehnice, care se desfăşoară în toate ţările dezvoltate, cuceririle sale fiind accesibile, în proporţii mai mari sau mai mici, pentru toate ţările lumii.

Această revoluţie constituie saltul cel mai spectaculos pe care l-a cunoscut istoria în raporturile dintre om şi natură, un salt calitativ în dezvoltarea forţelor de producţie, care a modificat profilul producţiei moderne, al formelor concrete de muncă şi a corelaţiei dintre om şi natură, om şi tehnică, a îmbogăţit cunoştinţele privind natura, a pătruns în numeroase mistere ale materiei, stăpîneşte mijloacele tehnice şi naturale de care are nevoie societatea în dezvoltarea sa materială.

Unele aspecte calitative ale acestei revoluţii se reflectă în dinamica producţiei mondiale la principalele produse industriale şi agricole, aşa cum rezultă din tabela 1, unde se indică, comparativ, şi dinamica realizată în ţara noastră pentru aceleaşi produse:

Tabela 1

1938 = 100

Produse	Producţia mondială		România	
	1948	1970	1950	1970
Energie electrică	170	1 460	188	3 100
Cărbune	132	190	137	8 100
Gaze naturale	217	1 340	660	6 400
Oţel	103	540	196	2 400
Fontă şi feroaliaje	136	508	240	3 300
Ciment	120	670	202	1 400
Materiale plastice şi răşini sintetice	500	14 400	—	58 ori*
Fibre sintetice	—	7 000**	—	33 ori**
Acid sulfuric	106	600	128	2 250
Hîrtie de ziar	110	314	111	198
Cereale	106	196	88	132
Zahăr	105	162	71	450
Carne	96	217	82	250
Populaţia	110	160	100	128

* 1950 = 100
** 1960 = 100

Din tabela de mai sus rezultă că producţia mondială, la principalele produse chimice şi agricole, a înregistrat, în cele două decenii, indici de creştere cu mult mai mari decît populaţia şi că omenirea produce astăzi, pentru acoperirea nevoilor sale, între 3 şi 5 ori mai multe bunuri materiale decît acum un sfert de veac, indicele de creştere cel mai spectaculos fiind cel realizat de producţia de fire şi fibre sintetice, materiale plastice şi răşini sintetice.

Cu toate că aceste cifre nu reflectă decît în parte saltul realizat de omenire în acest ultim sfert de veac, creşterile realizate sînt destul de elocvente, încît nu mai este necesar a reaminti de strînsa legătură ce există între aceste creşteri şi chimie.

Un alt aspect care se desprinde din această tabelă este faptul că pentru România indicii de creştere a producţiei realizate în ultimele două decenii sînt, în general, mai mari decît cei realizaţi de economia mondială în ansamblu. Ele reflectă eforturile făcute de poporul român pentru realizarea unei economii multilateral dezvoltate, permiţînd, totodată, punerea în valoare a celor mai recente cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii, de lichidare, în timpul cel mai scurt posibil, a înapoierii economice în care se afla în trecut ţara noastră.

Fără a minimaliza contribuţia tuturor ramurilor ştiinţei la dezvoltarea producţiei bunurilor materiale, trebuie menţionat, în mod special, rolul ce-i revine chimiei în cadrul acestei revoluţii ştiinţifice şi tehnice contemporane, faptul că chimia ocupă un loc cu totul nou în cadrul acestei revoluţii.

Succesele repurtate de industria chimică au contribuit în mod remarcabil la progresul şi prosperitatea întregii omeniri, progresul chimiei determinînd, în ultimă instanţă, mersul înainte în cunoaştere şi producţia materială, în lărgirea bazei tehnice a activităţii culturale.

Domeniile ei de utilizare sînt atît de variate, încît, pe drept cuvînt se poate afirma că simbolul chimiei moderne în societatea contemporană este universalitatea.

Dealtfel, industria chimică, ale cărei produse au devenit din ,,înlocuitoare'' în trecut, în produse ,,de neînlocuit'' azi, deţine pe plan mondial ceva mai mult de 12% din totalul producţiei industriale; după unele previziuni făcute pentru deceniul în curs, această pondere tinde să ajungă la 20%, cu toată dezvoltarea considerabilă şi a celorlalte ramuri industriale.

În rezolvarea marilor sarcini care au stat în faţa noastră în acest sfert de veac, folosirea conştientă a cuceririlor ştiinţei contemporane a fost, este şi rămîne unul din jaloanele principale ale politicii economice a partidului nostru, care s-a bazat şi se bazează în întreaga sa activitate pe cuceririle ştiinţei şi tehnicii moderne.

Industria chimică avînd un rol preponderent în progresul tehnic al celorlalte ramuri industriale, în realizarea unor produse sintetice cu o înaltă valoare de utilizare, calitate şi performanţe neîntîlnite la produsele naturale, în diversificarea bazei de materii prime şi în chimizarea agriculturii, a determinat ca ţara noastră, aflată în plin proces de dezvoltare, să realizeze o industrie chimică puternică, capabilă azi să rezolve cu succes nevoile mereu crescînde ale economiei naţionale.

Locul pe care industria chimică din ţara noastră îl ocupă astăzi în cadrul impresionantului tablou al realizărilor şi perspectivei economice a ţării este consecinţa firească a realizării unei economii moderne şi diversificate, a unei industrii şi agriculturi ştiinţifice organizate, de neconceput fără o puternică industrie chimică.

Ritmurile chimiei româneşti

România socialistă oferă astăzi imaginea unei ţări cu o economie dinamică, echilibrată, în plin proces de creştere

și modernizare, în care industria și-a consolidat rolul de ramură conducătoare, poziție sintetizată prin preponderența sa în crearea produsului social și a venitului național. Nu întîmplător, de altfel, diversele personalități marcante ale vieții politice și economice internaționale, care au vizitat România în decursul acestor ani, și-au exprimat admirația și uimirea față de noul tablou pe care îl înfățișează astăzi țara noastră.

Chiar de la începutul procesului de industrializare socialistă, industria chimică din țara noastră a cunoscut o dezvoltare rapidă, ea constituind un obiectiv important al politicii economice a țării noastre.

Efectele favorabile înregistrate pe parcursul anilor de la naționalizare și pînă azi sînt grăitoare.

Volumul producției globale a crescut în 1970 de 92 ori față de anul 1938 și de 54 ori față de anul 1950. Ritmul mediu anual realizat în perioada 1950—1970 de industria chimică a fost de 22,1%, ritm ce depășește pe acela al altor ramuri ale industriei, după cum reiese din tabela 2.

Tabela 2

Ramura	1951—1970
— Chimie	22,1
— Energie electrică și termică	17,1
— Metalurgie feroasă	13,0
— Construcții de mașini și prelucrarea metalelor	17,8
— Materiale de construcții	14,8
— Exploatarea și prelucrarea lemnului	10,1

Creșterea industriei chimice într-un ritm mai accentuat decît total industrie și restul ramurilor industriale a permis ca și ponderea acesteia în structura producției industriale să crească într-o proporție mai mare, după cum reiese din tabela 3.

Tabela 3

	1950	1955	1960	1965	1970
Total industrie	100	100	100	100	100
— Energie electrică și termică	1,9	2,2	2,5	2,6	3,2
— Metalurgie feroasă	5,4	4,2	6,3	8,3	8,5
— Construcții de mașini și prelucrarea metalelor	13,3	18,8	24,0	21,1	25,0
— Chimie	3,1	4,7	6,1	6,7	10,1

Elocvent este faptul că întreaga producție chimică a anului 1950 s-a realizat în 1970 în 7 zile, că ritmul mediu anual de creștere a industriei chimice în țara noastră a fost superior ritmului mediu anual de creștere a producției acestei ramuri în multe țări europene.

Creșterea valorică a industriei chimice cu aproape 52,7% în 1973 față de 1970 și într-un ritm mediu anual de 17%, comparativ cu o creștere de 40% și un ritm mediu de 11,9%, cît a înregistrat în totalitate industria, trebuie înțeles, mai ales, în contextul preocupărilor existenței în acest cincinal pentru îmbunătățirea structurală a ramurei, caracterizată prin dezvoltarea unei puternice baze de materii prime petrochimice, pentru dezvoltarea cu prioritate a unor subramuri ale chimiei moderne, care caracterizează progresul tehnic contemporan, cum sînt materialele plastice și rășinile sintetice, firele și fibrele chimice, a căror dezvoltare cunoaște ritmuri mult superioare industriilor similare din țările cu grad avansat de industrializare și îndelungată experiență tehnică.

Intensificarea procesului de promovare a progresului tehnic, perfecționarea tehnologică pentru modernizarea și ridicarea calității producției în toate sectoarele industriei chimice, precum și asimilarea unui număr de 285 noi sortimente în industria de coloranți, medicamente, lacuri și vopsele, articole tehnice din cauciuc și prelucrate din materiale plastice, a determinat ca ponderea produselor noi și reproiectate pe ansamblul industriei chimice să crească de la 10 în 1970 la 16,0% în 1973.

Aceasta a influențat favorabil și productivitatea muncii, al cărei nivel la finele anului 1973 a fost cu 34,7% mai mare față de 1970, sporul de producție obținut pe seama productivității muncii fiind de 76%.

Exportul de produse chimice în aceeași perioadă a urmat îndeaproape ritmul de creștere al industriei chimice, el fiind la finele anului 1973 cu 65% mai mare decît cel realizat în 1970.

Unul din elementele definitorii ale planului de dezvoltare a economiei naționale pe anul 1974 îl constituie ritmurile de dezvoltare mult accelerate ale tuturor sectoarelor de activitate și cu prioritate ale producției materiale.

Producția globală industrială a țării în acest an prezintă o creștere de 16,7% față de realizările anului 1973, iar față de prevederile din planul cincinal pentru anul 1974, o creștere cu 5,8%.

În cadrul industriei, ritmul de creștere este mult sporit la ramurile vitale pentru promovarea progresului tehnic în întreaga economie: energie electrică, metalurgie, construcții de mașini, industrie chimică.

Prevederile de plan pe anul 1974 asigură dezvoltarea, în continuare, a avuției noastre naționale, îmbunătățirea și modernizarea structurii economiei, valorificarea tot mai rațională și eficientă a resurselor materiale, înfăptuirea integrală și chiar devansarea prevederilor cincinalului.

Sarcinile de plan ale industriei chimice pe 1974 sînt rezultatul unei largi acțiuni de valorificare a resurselor întreprinderilor, a valorificării cercetărilor realizate în institutele și laboratoarele departamentale, de punere în valoare a capacității tehnice a lucrătorilor din industria chimică, de consultare și satisfacere a necesarului marilor beneficiari ai industriei chimice.

Planul de dezvoltare în 1974, comparativ cu realizările din 1973, reprezintă o creștere de 36,2%, dinamică nemaiîntîlnită încă în cei 25 de ani de dezvoltare a industriei chimice românești. De asemenea, planul producției industriale în acest an depășește cu peste 5 miliarde lei prevederile din cincinal pentru anul respectiv.

Sînt prevăzute creșteri importante în sectoarele furnizoare de produse chimice pentru celelalte ramuri industriale și, în special, în sectorul agriculturii, unde, conform indicațiilor secretarului general al P.C.R., tovarășul Nicolae Ceaușescu, se îndreaptă preocuparea industriei chimice în momentul de față.

În acest an se vor produce cu 60%, respectiv cu 740 mii tone mai multe îngrășăminte chimice decît în 1973, urmînd să i se livreze agriculturii cu circa 445 mii tone mai multe îngrășăminte chimice calculate în substanță activă decît s-au livrat în 1973. Se vor produce de aproape două ori mai multe fire și fibre sintetice decît în 1973, respectiv cu 53 mii tone mai mult.

Se prevăd creșteri importante și la alte produse sau grupe de produse, cum sînt: produse sodice cu 38% (+400 000 t), materiale plastice și rășini sintetice cu 37,5% (+13 470 t), lacuri și vopsele cu 28,6% (+31 000 t), produse prelucrate din materiale plastice cu 43% (56 000 t).

Industria ușoară va primi cu aproape 34%, respectiv peste 26 700 tone mai multe fire și fibre chimice și cu 53%, respectiv 3 500 tone cauciuc sintetic. Ramurile consumatoare de produse prelucrate din materiale plastice vor primi peste 22%, respectiv 13 900 tone mai mulți polimeri decît în 1973, iar industria construcțiilor de mașini, transporturile și agricultura cu circa 7%, respectiv 221 000 buc. mai multe anvelope.

Cincinalul actual reprezentînd un salt calitativ și cantitativ în producția unor produse fine și de mic tonaj, asigurîndu-se prin această creștere eficiența activității productive, sporirea gradului de prelucrare, producția acestora va crește în acest an cu 11,6% (+148 mil. lei).

Îmbunătățirea calitativă a structurii producției, factor esențial ce stă la baza dezvoltării industriei chimice în acest cincinal, prin creșterea ponderii produselor cu un grad de prelucrare superior și a produselor cu eficiență ridicată, a determinat o creștere continuă a acestor produse sau grupe de produse în primii trei ani ai cincinalului. În anul acesta, de exemplu, ponderea valorii firelor și fibrelor sintetice din total industrie chimică va fi de 15,8%, comparativ cu 8,1 % în anul 1970.

De asemenea, dezvoltarea prioritară a petrochimiei va permite ca ponderea acesteia în volumul producției chimice

organice să crească de la 70%, cît a fost în 1970, la 80% la finele acestui an.

Se vor asimila în acest an un număr de circa 240 produse chimice noi, în afară de noi repere din cauciuc și materiale plastice, al căror număr se ridică la circa 680. Din acestea se amintesc: etilbenzen de sinteză, acid izonicotinic, poliacrilați, săruri de topire, vioniți, N-metilpirolidonă, șapte noi tipuri de coloranți, cinci noi tipuri de pesticide, 10 noi sortimente de medicamente și altele.

Ponderea valorii producției produselor noi și reproiectate, cu performanțe îmbunătățite, reprezintă 25,4% din totalul producției globale, comparativ cu 16% cît s-a realizat în 1973.

Dinamica planului de investiții

Dezvoltarea multilaterală și într-un ritm susținut a industriei chimice din țara noastră este rezultatul efortului de investiții efectuat, el crescînd an de an și ocupînd o pondere din ce în ce mai mare din volumul total de investiții industriale.

Atenția deosebită acordată petrochimiei, căreia i-au fost alocate aproximativ 40% din fondurile de investiții ale ramurii, a dus la crearea și dezvoltarea industriei de îngrășăminte, a firelor și fibrelor sintetice, a materialelor plastice și rășinilor sintetice și a cauciucului sintetic. Îmbinînd cerințele unei juste repartizări teritoriale a uzinelor chimice cu nevoile generale ale economiei naționale, investițiile au fost dirijate spre obiectivele cheie care asigură cea mai economică producție.

Dinamica investițiilor pe total industrie și în industria chimică în cele patru cincinale, precum și ponderea acestei ramuri din totalul investițiilor este arătată în tabela 4.

asigurării punerii în funcțiune la termenele planificate, precum și atingerii parametrilor proiectați în concordanță cu graficele de producție prevăzute în plan.

Pe meridianele globului

Diversificarea și creșterea continuă a producției industriei chimice a permis o creștere și o diversificare continuă a exportului de produse chimice, ajungînd ca în 1970 să fie de 2,4 ori mai mare decît cel realizat în 1965. Numai în intervalul 1966–1970 el a crescut de aproape 3 ori față de volumul realizat în perioada 1960–1965.

Ponderea exportului de produse chimice în ansamblul exporturilor românești a crescut de la 2,2% în 1960 la 8,2% în 1972. Acest lucru face ca azi țara noastră să livreze în 91 de țări peste 180 grupe de produse chimice într-o gamă variată de sortimente.

Reflectînd participarea tot mai intensă a țării noastre la schimburile economice internaționale, actualul plan cincinal prevede o creștere de 60–72% a volumului total de schimburi de mărfuri în raport cu perioada 1966–1970. Ca și în perioadele anterioare, țările membre CAER, precum și celelalte țări socialiste, ocupă primul loc în ansamblul comerțului exterior al țării noastre. Programul complex de adîncire și perfecționare continuă a cooperării și dezvoltării integrării economice socialiste a țărilor membre CAER a stimulat cooperarea țării noastre și a celorlalte țări socialiste și în domeniul industriei chimice. Un număr mare de cooperări au fost stabilite atît pentru schimburile de produse chimice, cît și pentru realizarea în comun a unor instalații.

Tabela 4

	1951—1955	1956—1960	1961—1965	1966—1970	1971—1975 previziuni
Investiții total industrie — mil. lei	33 292	44 992	92 811	165 388	281 200
Dinamica — în %	100	135	280	5 ori	8,5 ori
Investiții în industria chimică — mil. lei	2 182	5 088	13 079	22 770	56 200
Dinamica — în %	100	233	600	10,4 ori	25,8 ori
Investiții total industrie — %	100	100	100	100	100
Investiții în industria chimică — în %	6,6	11,3	14,1	13,8	20,0

Volumul de investiții, care este de două ori mai mare decît realizările din cincinalul trecut, prevede punerea în funcțiune la timp, a peste 360 instalații noi, ceea ce constituie un aspect deosebit de important legat de realizarea ritmurilor și nivelelor prevăzute pentru industria chimică, în acest cincinal.

Volumul de investiții realizat în industria chimică în perioada 1971–1973 reprezintă 40% din totalul investițiilor alocate în acest cincinal.

Pentru realizarea nivelelor prevăzute pentru acest an, preocuparea principală a lucrătorilor din industria chimică o constituie continuarea acțiunilor începute în vederea creării condițiilor de realizare integrală a planului de investiții pentru această industrie, al căror volum este cu 32% mai mare.

Numărul important de capacități prevăzute să intre în funcțiune în acest an (circa 100 capacități mari de producție), nominalizate prin planul de stat, necesită măsuri coordonate din partea titularilor de investiții, a proiectanților, constructorilor și furnizorilor de utilaje pentru asigurarea tuturor condițiilor de realizarea lor la termenele prevăzute în plan.

Ținînd seama că cea mai mare parte din sporul de producție ce se va obține în acest an se bazează pe producția obținută pe capacitățile puse în funcțiune în 1973 și cele ce intră în funcțiune în primul semestru din 1974, o atenție deosebită se acordă

În același timp, însă, se dezvoltă schimburile economice și cu alte țări ale lumii, fără deosebire de orînduire socială. Se dă o atenție tot mai mare dezvoltării schimburilor și a cooperării economice cu țările în curs de dezvoltare. Iau, de asemenea, amploare schimburile economice cu țările dezvoltate industrial.

Tendințele și perspectivele comerțului de produse chimice ale țării noastre, privite prin această prismă, prezintă următoarea dinamică:

Tabela 5

1960	1965	1970	1975 (plan)
100	370	883	2 207

Analiza stadiului actual de dezvoltare al industriei noastre chimice, varietatea produselor de calitate superioară, fondul de cadre specializat în toate domeniile, cercetarea și elaborarea de proiecte tehnice, determină ca țara noastră să se prezinte azi pe plan comercial ca un partener ce se bucură

de multe posibilități de cooperare economică și tehnico-științifică, plecînd de la construirea unor instalații industriale complexe pînă la producția în comun a unor produse utile ambilor parteneri.

La ora actuală, țara noastră numără, printre preocupările sale imediate, dezvoltarea construcției de instalații chimice și petrochimice în alte țări, fie prin mijloacele sale proprii, fie în colaborare cu firme străine.

Participarea industriei chimice în proporție din ce în ce mai mare la activitatea de comerț exterior a țării noastre impune în continuare o atenție deosebită pentru îmbunătățirea structurii acesteia, adaptarea activității noastre de comerț exterior la cerințele pieții externe.

Volumul exportului de produse chimice în 1974 se va dubla față de realizările anului 1973, iar pe relația devize libere se va tripla.

Dealtfel, țara noastră exportă în prezent peste 700 de produse chimice, iar unele dintre acestea, cum sînt: sodă calcinată, carbid, fenol, metanol, negru de fum, au o pondere apreciabilă în exportul mondial de chimicale.

Economia resurselor de materii prime tehnologice și energetice

Industria noastră chimică fiind o mare consumatoare de materii prime tehnologice din domeniul hidrocarburilor de combustibil și energie, ea consumînd azi circa 15% din consumul industrial de hidrocarburi calculate în tone combustibil convențional de combustibili, s-au elaborat, pe baza analizelor comparative ale proceselor tehnologice pentru principalele produse chimice, programe de îmbunătățire și modernizare a tehnologiilor, care numai în acest an reprezintă aproape 350.000 tone combustibil convențional.

Aceste economii vor fi obținute, în principal, prin recuperări de resurse energetice secundare combustibile și termice, îmbunătățirea de tehnologii, raționalizări ale consumurilor energetice și tehnologice și altele.

Pentru anul 1974 se preconizează recuperarea unor resurse energetice secundare de la instalațiile din cadrul întreprinderilor industriei chimice, prin care să se acopere aproape 10% din necesarul de combustibil al întregului sector al industriei chimice.

Pentru instalațiile prevăzute în planul de dezvoltare, pe bază de sulf, se prevede o creștere a recuperării căldurii de ardere a acestuia, astfel că instalația va fi furnizoare de energie, respectiv va genera de 2,4 ori energie electrică consumată, în actualele instalații.

În afara programelor elaborate pentru modernizarea instalațiilor și tehnologiilor sau înlocuirea acestora pentru instalațiile mari consumatoare de energie (acetilenă, carbid, polimeri), se examinează posibilitatea valorificării deșeurilor combustibile rezultate din industria chimică și utilizarea acestora ca surse de materii prime în scopul valorificării în alte produse chimice, ca de exemplu: gazele reducătoare de la fabricarea acetilenei din gaz metan și a oxidului de carbon de la fabricarea carbidului.

În acest scop, au fost elaborate sau sînt în curs de elaborare programe complexe de cercetare, proiectare, care vor fi aplicate în perioada 1976—1980.

Calitatea produselor chimice

Un număr important de produse realizate azi de industria noastră chimică se obțin, din punct de vedere al calității, la nivelul celor mai bune produse fabricate în țările dezvoltate (produse sodice, carbid, fibre poliesterice, policlorură de vinil, fenol, acetonă etc.).

Paralel cu creșterea cantitativă a producției chimice, a continuat an de an un proces susținut de îmbunătățire calitativă a producției, de elaborare de noi studii, pentru alinierea din punct de vedere al calității unor produse chimice la nivelul celor asimilate pe plan mondial.

De asemenea, numeroasele consfătuiri ce au avut loc în cursul anului 1973 între producători și beneficiari s-au dovedit a fi deosebit de fructuoase pe linia diversificării sortimentale a produselor, a creșterii nivelului calitativ și de prezentare, realizîndu-se astfel o legătură mai strînsă între cercetare, producție și consumatori.

În cursul anului 1974, se prevede o creștere a calității produselor chimice, ponderea produselor de calitate superioară urmînd să reprezinte 86% din totalul producției ce se realizează în mai multe calități, ceea ce înseamnă o creștere de circa 30% față de anul 1973.

În mod deosebit se prevăd creșteri calitative la fibre celulozice de viscoză, anvelope (extinderea producției de anvelope în construcție radială), unele produse cosmetice, medicamente etc.

Acțiunea de elaborare a programelor de îmbunătățire a calității produselor pentru anii viitori, încheiată recent, are drept scop atît asimilarea unor produse noi, cu parametri calitativi superiori (noi sortimente de detergenți, lacuri și vopsele, coloranți sintetici, fibre chimice, rășini sintetice etc.), cît și ridicarea nivelului calitativ al produselor existente, la nivelul produselor similare de pe piața mondială.

Elaborarea acestor programe a avut la bază fundamentarea științifico-tehnică a cercetărilor proprii, urmărindu-se o valorificare superioară a materiilor prime prin procedee tehnologice originale.

În cadrul programelor întocmite, o pondere deosebită o au măsurile vizînd îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație, prin reproiectarea și modernizarea acestora, precum și dotarea instalațiilor cu aparatură de măsură și control ultramodernă.

În scopul valorificării calității unora dintre produsele noastre în condiții cît mai apropiate de cele din exploatare, s-a prevăzut dotarea a numeroase unități cu bancuri și standuri de încercare.

În urma aplicării acestor măsuri, se prevede ca, în anul 1980, valoarea producției de calitate superioară să crească de circa 2,5 ori față de anul 1973.

Cercetarea în avangardă

Cercetarea în domeniul chimiei a suferit, în ultimul sfert de veac, o serie întreagă de transformări structurale, în scopul de a putea face față sarcinilor care deveneau tot mai complexe, avînd în vedere extinderea domeniilor abordate și perfecționarea continuă a proceselor de cercetare.

În acest scop, a trebuit să se întărească baza materială, creînd o rețea de institute, de centre și laboratoare uzinale, de dotare a acestora cu utilaje, aparate și instalații moderne de cercetare, de formare a unor cadre de cercetare suficiente și de înaltă calificare.

Direcțiile principale urmărite de cercetarea științifică în domeniul chimiei au fost: valorificarea completă și superioară a resurselor țării, elaborarea unor procedee tehnologice pentru fabricarea de noi produse și aplicarea industrială a procedeelor respective, ameliorarea unor tehnologii industriale și diversificarea producției, precum și elaborarea unor metode de control a produselor și proceselor.

Dezvoltarea rapidă a activității de cercetare în chimie a necesitat cheltuieli însemnate care au crescut în perioada 1967 — 1972 de 6,5 ori, în timp ce cheltuielile pentru cercetări științifice pe ansamblul economiei au crescut de 5,7 ori.

Sarcinile deosebite ale cercetării în planurile de dezvoltare au determinat necesitatea coordonării unitare a eforturilor și concentrarea acestora spre problemele majore care condiționează realizarea obiectivelor stabilite pentru industria chimică.

Demn de relevat este faptul că eficiența economică a activității de cercetare a determinat ca, în ultimii ani, mai mult de un sfert din producția industriei noastre chimice să fie obținută în instalații realizate plecînd de la cercetări și proiecte proprii, cum este cazul în domeniul materialelor plastice, al cauciucului sintetic, al pesticidelor și medicamentelor, al detergenților, al coloranților destinați industriei textile și al pielăriei.

La ora actuală, industria noastră chimică dispune de o puternică rețea de cercetări tehnologice, a cărei contribuție la dezvoltarea și perfecționarea producției este esențială.

Sarcinile stabilite în acest cincinal privind cercetarea științifică și introducerea progresului tehnic prevăd orientarea eforturilor spre domeniile hotărîtoare ale producției chimice și diversificarea produselor fabricate.

În acest scop, sînt prevăzute elaborarea de noi tehnologii și introducerea în fabricație, ca urmare a cercetărilor întreprinse în acești ani, a numeroase produse chimice, dintre care polimeri, copolimeri, auxiliari pentru industria textilă și pielărie, tipuri noi de lacuri și vopsele, rășini, noi sortimente de anvelope, intermediari pentru piele sintetică, sorturi noi de insecticide, medicamente de sinteză și din plante medicinale și altele.

Pe linia preocupărilor pentru combaterea poluării mediului înconjurător, se elaborează procese tehnologice pentru epurarea apelor evacuate din instalațiile chimiei organice și din industria de îngrășăminte chimice.

Din problemele a căror cercetare este terminată, urmează ca în 1974 să fie valorificate 120 de teme încheiate, care vizează, între altele, construcția a 28 instalații noi, precum și perfecționarea unor tehnologii existente, reduceri de consumuri specifice etc.

Experiența acumulată de cercetătorii științifici experimentați și specializați în diverse domenii ale chimiei, capabili azi a da asistența tehnică necesară industriei și de a participa activ la punerea în funcțiune a noilor instalații industriale, constituie o chezășie că obiectivele propuse de industria noastră chimică în acest cincinal și în perioada pînă în 1980 vor fi realizate.

Salt în eficiența economică

Reducerea prețului de cost în condițiile creșterii continue a volumului producției a constituit o preocupare primordială în industria noastră chimică, al cărei dinamism impetuos de dezvoltare nu poate fi conceput fără o creștere corespunzătoare a eficienței sale economice.

Creșterea de la an la an a eficienței economice a industriei chimice se reflectă, în primul rînd, în reducerea continuă permanentă a cheltuielilor de producție, exprimate în cheltuieli la 1 000 lei producție marfă. Din datele cuprinse in tabela 6, rezultă că industria chimică a realizat în ultimii 10 ani importante reduceri de cheltuieli.

Tabela 6

	1960	1965	1970	1971
— Cheltuieli la 1000 lei producție marfă — în lei	901,9	901,8	745,8	724,9
— Reducerea cheltuielilor la 1000 lei producție marfă — în %	100	99,99	82,7	80,4

Reducerea continuă a prețului de cost a fost principala consecință a ritmului ridicat de creștere a volumului producției, de introducere a tehnicii și tehnologiilor avansate, a utilizării complexe a materiilor prime, a creșterii productivității muncii.

Pentru folosirea cît mai rațională și completă a materiilor prime și, în special, a metanului și a produselor petroliere, industria chimică a creat o serie de platforme industriale, unde materiile prime sînt folosite cît mai complex și cu înaltă eficiență economică (Borzești, Pitești, Rîmnicu Vîlcea, Ploiești, Craiova).

La reducerea prețului de cost au contribuit, de asemenea, în mod substanțial, realizarea unor instalații cu tehnicitate și grad avansat de automatizare, ce folosesc procesele tehnologice cele mai moderne (industria amoniacului, acidului sulfuric, policlorurii de vinil, sodei caustice, fenolului, metanolului etc.).

Cheltuielile la 1000 lei producție marfă nu caracterizează decît în mod general nivelul cheltuielilor de producție și a eficienței economice a activității industriale. Mai concludentă însă pentru determinarea eficienței economice este partea valorii producției destinate societății sub formă de beneficii, care, raportată la prețul de cost, determină rentabilitatea întreprinderii sau a ramurii.

Tabela 7

— în % —

	1960	1965	1970	1972
— Rentabilitatea	10,9	11,0	25,4	33,3
— Creșterea beneficiului în raport cu 1960	100	2,3 ori	12,8 ori	19 ori

Din tabela 7 rezultă că atît rentabilitatea, cît și volumul beneficiilor au înregistrat o creștere continuă, contribuind astfel în mod substanțial la formarea fondurilor financiare destinate dezvoltării economiei noastre naționale.

Promovarea continuă a progresului tehnic și a organizării superioare a muncii au determinat o creștere înaltă și a productivității muncii. De exemplu, în 1966 nivelul productivității muncii a fost de 5 ori mai mare decît în 1960, iar în anul 1970 a fost de 3 ori mai ridicat decît în 1965. Astfel, industria noastră chimică a obținut, datorită creșterii productivității muncii, importante majorări de producție. Această creștere a producției pe seama creșterii productivității muncii a fost de 82% în 1965, 80% în 1967 și de 73% în 1970.

Creșterea productivității muncii cu 14,6% în 1974, în raport cu anul 1973, înregistrează una din cele mai ridicate dinamici, comparativ cu alte ramuri industriale.

Creșterea activității productive prin sporirea gradului de prelucrare a materiilor prime influențează în acest an și nivelul indicatorilor economico-financiari, cheltuielile la 1000 lei producție marfă reducîndu-se cu 3,8%, iar beneficiul crescînd cu peste 40,4%.

Realizarea sarcinilor stabilite în 1974 pentru industria chimică asigură îndeplinirea prevederilor din planul de dezvoltare economico-socială a României în actualul cincinal.

Prognoze în industria chimică din R.S.R.

În ritmul actual de dezvoltare a științei, tehnicii și a producției bunurilor materiale, interesul purtat viitorului și fascinația ce o exercită posibilitatea de a-l cunoaște fac din prezent — fruct al trecutului — o bază solidă pentru o analiză prospectivă.

Cei douăzeci de ani de activitate planificată a țării noastre, ani care au dezvăluit poporului român dimensiunile viitorului și l-au îmbogățit cu o vastă experiență metodologică, i-au permis trecerea, în acest început de deceniu, la elaborarea unor prognoze privind evoluția economică și socială a României în cursul următoarelor decenii.

Plecînd de la aceste premise și avînd ca bază studiile de prognoză efectuate, se preconizează ca în cadrul modernizării structurii industriei la nivelul anului 1990, industria chimică și industria constructoare de mașini să atingă 55—60% din totalul producției industriale.

În cadrul acestei dezvoltări de anvergură, industria noastră chimică va continua să realizeze un ritm de dezvoltare mai rapid decît celelalte ramuri industriale.

În investigațiile de prognoză s-a ținut seama de faptul că industria noastră chimică este legată de majoritatea ramurilor economiei naționale și este influențată de toate descoperirile științifice și tehnologice, oricare ar fi domeniul de activitate în care au avut loc aceste descoperiri.

Iată de ce efectuarea unor prognoze în domeniul industriei chimice îmbracă un caracter complex și nu are șansa de a reuși decît în măsura în care ea se poate integra armonios în ansamblul economic și social al țării noastre.

În acest context, premisele care stau la baza dezvoltării în următorii 15 ani a industriei chimice sînt, în principal, următoarele:

— continuarea dezvoltării într-un ritm susținut a acestei industrii, în scopul lichidării rămînerii în urmă, în comparație cu țările dezvoltate, la unele produse;

— optimizarea structurii acesteia, ținînd seama de noile tendințe ale progresului tehnic și științific, pe plan mondial;

— menținerea unui grad ridicat de transformare a materiilor prime;

— chimizarea intensivă a agriculturii;

— satisfacerea cu prioritate a nevoilor de materii prime și produse chimice a economiei naționale, astfel încît cel puțin 60% din producția industriei chimice să fie destinată consumului intern, avînd în vedere rolul acestei industrii de furnizoare de materii prime pentru celelalte ramuri ale economiei și industriei;

— creșterea ponderii exportului de produse chimice atît în cadrul exportului total al țării, cît și din totalul producției chimice;

— creșterea eficienței producției chimice printr-o valorificare superioară a materiilor prime existente în țară și ameliorarea structurii producției destinate exportului;

— continuarea dezvoltării cu prioritate a industriei petrochimice — pivot al industriei chimice moderne — prin valorificarea complexă a țițeiului și gazului metan;

— continuarea diversificării producției chimice, în condițiile unei eficiențe economice sporite, atribuindu-se o importanță deosebită specializării în cadrul cooperării internaționale;

— valorificarea unor noi surse de materii prime indigene, în special în sectorul industriei anorganice;

— apropierea nivelului producției și consumului pe locuitor la principalele produse chimice, la nivelul prevăzut în țările europene dezvoltate industrial, corelat cu dezvoltarea principalelor ramuri consumatoare de produse chimice.

În subramurile industriei chimice destinate agriculturii, îngrășămintele vor continua să ocupe un loc important. Eforturile depuse în acest scop sînt îndreptate spre îmbunătățirea continuă a structurii îngrășămintelor, în concordanță cu condițiile pedoclimatice ale țării noastre, care cer un anumit raport între conținutul de azot, fosfor și potasiu.

Pentru aceasta, cantitățile de îngrășăminte prevăzute pentru perioadele după 1975 au fost stabilite astfel, încît raportul între elementele nutritive solicitate de agricultură să nu varieze prea mult între cifrele: $N_2(P_2O_5)K_2 = 1,93(1)0,4$.

În ceea ce privește structura îngrășămintelor complexe, ele vor deține preponderența, procentul acestora în total îngrășăminte crescînd de la 35,5% în 1975, la 62,7% în 1980 și 66% în 1990.

În ceea ce privește îngrășămintele simple, ureea și superfosfatul triplu vor cunoaște o dezvoltare în continuare.

Pentru protecția plantelor se are în vedere industrializarea unor produse cu caracter selectiv, fără remanență pentru om și animale, precum și pentru protecția mediului înconjurător.

Ceea ce merită de reținut este faptul că se preconizează ca pînă la finele acestui deceniu să se înlocuiască complet insecticidele clorurate de tipul DDT, HCH, avînd în vedere persistența deosebită care duce la acumularea reziduurilor toxice atît în produsele agricole tratate, cît și în țesuturile organismelor vii. Ca urmare a înlocuirii unor produse cloroderivate se vor mări capacitățile și se va diversifica profilul la insecticidele organofosforice.

Numărul mare de produse pesticide și cantitățile relativ reduse pentru fiecare produs în parte, ca și fluctuația consumului de la un an la altul — funcție de condițiile climatice ale perioadei respective — determină neeconomicitatea fabricării unor produse la nivelul nevoilor unei singure țări. Din această cauză, urmează ca în cursul viitorilor ani unele produse de care are nevoie țara noastră să se realizeze sub formă de cooperare și specializare cu alte țări socialiste din Europa, în cadrul organizației INTERCHIM.

În concordanță cu programul național de dezvoltare a zootehniei, pînă în 1980, industria chimică va trebui să asigure întregul necesar al sectorului zootehnic în biostimulatori și substanțe biologice active pentru uz furajer, prin dezvoltarea producției actuale și prin lărgirea gamei sortimentale. Nivelele propuse vor asigura, pe de o parte, lichidarea decalajului existent între producție și necesarul zootehnic, iar pe de altă parte, extinderea furajării animalelor și în sectorul cooperatist.

Puține produse ale industriei chimice moderne au fost atît de mult studiate de către prospectorii viitorului ca polimerii, probabil datorită ritmului exploziv de dezvoltare a acestora, care, din niște produse de înlocuire, s-au transformat în produse de neînlocuit în societatea contemporană.

Volumul producției de materiale plastice, precum și producția pe locuitor va evolua de așa natură în viitorul deceniu, încît în 1990, România se va situa, din punct de vedere al consumului pe un locuitor, la nivelul pe care îl vor atinge în 1980 țările cele mai dezvoltate industrial și care fabrică aceste produse de mai bine de o jumătate de secol.

În ceea ce privește structura producției, se prevede o dezvoltare prioritară a producției de poliolefine, comparativ cu aceea a polimerilor polivinilici.

În ceea ce privește producția de rășini sintetice, se acordă o atenție deosebită rășinilor poliesterice, rășinilor epoxidice, rășinilor formaldehidice și rășinilor ureo-formaldehidice.

O grupă distinctă a polimerilor este aceea a fibrelor chimice. La elaborarea prognozei privind producția de fire și fibre sintetice în viitor, s-a ținut seama atît de tendințele care există azi pe plan mondial, cît și de resursele indigene de materii prime. Privind prin această prismă, fibrele poliamidice și poliesterice își vor disputa și în viitor prioritatea, ca și pe plan mondial. Fibrele poliacrilice vor cunoaște o dezvoltare ceva mai estompată, iar ca fibre noi se vor dezvolta fibrele polipropilenice și poliuretanice.

La elaborarea previziunilor privind nivelele de producție la cauciuc sintetic în cincinalul următor și în viitorul deceniu 1980—1990, s-a ținut seama de următorii factori: tendințele existente azi pe plan mondial și, în special, în țările puternic dezvoltate privind producția și consumul de cauciuc sintetic; necesitatea satisfacerii consumului intern de cauciuc a industriei de anvelope, articole tehnice și bunuri de consum curente.

Dezvoltarea producției de cauciuc butadienstirenic are în vedere acoperirea nevoilor interne, cît și crearea de disponibilități pentru export. În cincinalul viitor, o dezvoltare prioritară o va avea cauciucul poliizoprenic, ale cărui calități se aseamănă cu cele ale cauciucului natural. Pentru a satisface nevoile altor ramuri ale industriei, se prevede fabricarea și a altor tipuri de cauciuc sintetic, cum sînt, de exemplu: cauciuc nitril, terpolimeri — etilenă, propilene, cauciuc polibutadienic etc.

O ultimă grupă de polimeri în chimia modernă este aceea a lacurilor și vopselelor. Ca urmare a studiilor elaborate, producția de lacuri și vopsele urmează să se dezvolte în viitorul cincinal într-un ritm mediu anual variind între 11,8 și 19,5%, ceea ce corespunde unei creșteri între 1,7 și 2,4 ori, iar pentru deceniul următor se prevede o dublare a producției la nivel 1990, comparativ cu anul 1980. Ca structură, se remarcă tendința de creștere a producției de lacuri și emailuri pe bază de rășini sintetice, datorită calităților lor superioare, iar în cadrul acestei grupe, a celor pe bază de rășini poliesterice nesaturate, a celor pe bază de rășini acrilice, poliuretanice și epoxidice.

Avînd în vedere tendințele existente azi pe plan mondial, stadiul actual de dezvoltare al producției de coloranți în țara noastră, precum și tendințele de dezvoltare a ramurilor consumatoare, la elaborarea prognozei s-a luat drept criteriu de bază evaluarea cererilor și baza de materii prime de bază existente, neomițînd nici nevoia de a crea disponibilități pentru export în măsura în care capacitățile vor depăși nevoile interne.

Se preconizează o dublare a producției la nivelul 1980, comparativ cu anul 1970, iar pentru 1990 o producție de 2,7 ori mai mare decît în 1970.

Dezvoltări mai importante vor înregistra coloranții de dispersie, coloranții cationici, coloranții pentru lacuri și vopsele, coloranții de imprimare și albitorii optici, ținînd seama de creșterea ce o va realiza în mod deosebit producția de fire și fibre chimice și cea de lacuri și vopsele.

La elaborarea perspectivelor de dezvoltare, privind industria de medicamente, de exemplu, s-a luat drept criteriu metoda prestabilirii comparate a indicilor de producție și consum, urmărindu-se ca în anii 1985 și 1990 România să se situeze în rîndul țărilor dezvoltate. S-a urmărit, de asemenea, menținerea unei structuri a producției de medicamente la nivelul tendințelor pe plan mondial.

În ceea ce privește structura producției, se va acorda o atenție deosebită realizării unor noi tipuri de medicamente din clasa aminoacizilor, antibioticelor, vitaminelor, produse hormonale și corticale, extracte vegetale.

Avînd în vedere decalajul existent între producție și cererea de biostimulatori destinați sectorului zootehnic, va trebui accelerat ritmul de cercetare și dezvoltare a acestui sector, pentru ca acest decalaj să dispară. Iată de ce au fost prevăzute importante dezvoltări în acest sector al biostimulatorilor, în perioadele următoare.

Această scurtă trecere în revistă privind dezvoltarea cîtorva subramuri mai reprezentative ale industriei chimice românești în deceniile al optulea și al nouălea nu poate oferi decît o imagine parțială asupra dezvoltării complexe pe care această ramură prioritară a economiei noastre naționale o va cunoaște în viitor.

Un lucru, însă, este cert, continuarea de către industria noastră chimică în următoarele două decenii a procesului de diversificare, de punere în valoare a noi resurse de materii prime, de participare într-o pondere din ce în ce mai mare la progresul tehnic al tuturor ramurilor industriale, va apropia nivelele privind producția și consumul ce revine pe un locuitor la principalele produse chimice, de nivelele prevăzute în țările europene dezvoltate din punct de vedere industrial.

I. Lupșa, C. Bilegan

Cercetări privind aminoliza oxazolonelor nesaturate.

IV. Morfolide, piperidide, ciclohexilamide, β-hidroxietilamide

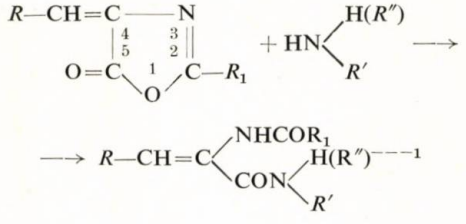
În cadrul cercetărilor noastre privind obținerea de produși biologic activi, prin deschiderea unor oxazolone nesaturate cu diverse amine, s-au prezentat în notele anterioare [1, 2, 3] cîteva serii din acești derivați.

În nota de față se vor prezenta alți noi derivați, cît și cercetările privind structura si cinetica lor de formare.

1. Sinteza produșilor

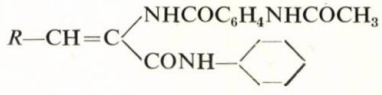
Compușii sintetizați au rezultat prin aminoliza a două serii de oxazolone Ia și Ib, sub acțiunea: ciclohexilaminei (CHA)II, piperidinei (PIP)III, morfolinei (MF) IV și a monoetanolaminei (MEA)V.

Procesul de aminoliză se petrece după un mecanism cunoscut [4], ce poate fi redat schematic prin ecuația 1.

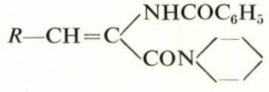


unde $R_1 = C_6H_5$ pentru oxazolonele Ia, respectiv 4-($CH_3 - CONH-$)C_6H_4- pentru seria Ib.

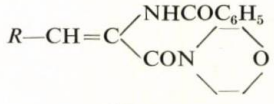
Produșii rezultați, avînd structurile de tipul: II b, III a, IV a, IV b și V b, însoțiți de datele analitice, sînt cuprinși în tabelele 1÷5. unde: R este arătat pentru fiecare amidă:



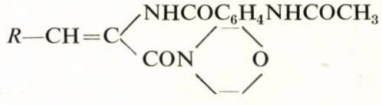
II. b.



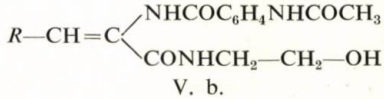
III. a.



IV. a.



IV. b.



V. b.

Tabela 1

CICLOHEXILAMIDELE DE TIPUL (II b)

Simbol	R — Formula moleculară (M)	Rand. %	P.t. °C	C%		H%		N%		Cl%	
				calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.
II b1	C_6H_5 — $C_{24}H_{27}O_3N_3$ (405)	60	258	71,11	—	6,66	—	10,37	9,85	—	—
II b2	4-(CH_3—O) C_6H_4— $C_{25}H_{29}O_4N_3$ (435)	62	233	68,94	70,18	6,66	6,23	9,65	9,43	—	—
II b3	3-Cl C_6H_4 — $C_{24}H_{26}O_3N_3Cl$ (439,5)	62	245	65,48	—	5,90	—	9,31	9,57	8,07	8,31
II b4	C_3H_4O — $C_{22}H_{25}O_4N_3$ (395)	53	235	66,83	—	6,33	—	10,63	11,04	—	—
II b5	C_6H_5 — CH = CH — $C_{26}H_{29}O_3N_3$ (431)	57	252	72,62	—	6,73	—	9,75	9,61	—	—

Tabela 2

PIPERIDIDELE DE TIPUL (III a)

Simbol	R— (Formula moleculară)	Rand. %	P.t °C	M		C%		H%		N%		Cl%	
				calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.
III a1	C_6H_5— ($C_{21}H_{22}O_2N_2$)	86	172	334	386	75,45	75,24	6,58	6,83	8,38	8,56	—	—
III a2	4-(CH_3—O—)C_6H_4— ($C_{22}H_{24}O_3N_2$)	80	173	364	352	72,53	—	6,59	—	7,69	8,12	—	—
III a3	4-$(CH_3)_2N$—C_6H_4— ($C_{23}H_{27}O_2N_3$)	78	165	377	340	73,20	—	7,16	—	11,14	11,07	—	—
III a4	$CH_2:O_2:C_6H_3$— ($C_{22}H_{22}O_4N_2$)	82	200	378	402	69,84	—	5,82	—	7,40	7,48	—	—
III a5	2—Cl—C_6H_4— ($C_{21}H_{21}O_2N_2Cl$)	90	164	368	401	63,38	63,15	5,69	6,04	7,59	7,83	9,63	10,14
III a6	3-Cl—C_6H_4— ($C_{21}H_{21}O_2N_2Cl$)	88	145	368	396	63,38	—	5,69	—	7,59	7,62	9,63	10,60
III a7	4-Cl—C_6H_4— ($C_{21}H_{21}O_2N_2Cl$)	90	175	368	388	63,38	—	5,69	—	7,59	7,68	9,63	10,38
III a8	C_4H_3O— ($C_{19}H_{20}O_3N_2$)	75	170	324	368	70,37	—	6,17	—	8,64	8,72	—	—
III a9	C_6H_5—CH=CH— ($C_{23}H_{24}O_2N_2$)	86	198	368	350	75,00	—	6,52	—	7,60	7,79	—	—
III a10	(*** ($C_{20}H_{26}O_2N_2$)	90	152	326	320	76,68	—	7,97	—	8,59	8,36	—	—

*** Radicalul provine de la ciclohexanonă.

Derivaţii sintetizaţi posedă caracteristicile generale ale amidelor, fiind substanţe solide, cristalizate, incolore sau slab colorate în galben, cu puncte de topire ridicate, insolubile în apă, puţin solubile în solvenţi organici obişnuiţi, dar destul de solubile în DMFA, dioxan şi în alcoolii polivalenţi: etilenglicol, propilenglicoli şi glicerol.

2. Structura produşilor sintetizaţi

a) *Constituţia*

Pentru confirmarea structurii produşilor sintetizaţi au fost înregistrate spectrele de absorbţie în I.R. ale capilor de serie, prezentate în figurile 1—4, ale căror benzi caracteristice sînt redate în tabela 6.

Analizate, spectrele evidenţiază, fără nici un dubiu, benzi caracteristice atît pentru sistemul benzoil-amidic, $-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$, identic la toate combinaţiile sintetizate, cît şi pentru cel amidic, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-N\begin{matrix}H(R'')\\ \diagup\\ \diagdown\\ R'\end{matrix}$ rezultat prin aminoliza oxazolonelor şi care diferă de la un produs la altul.

Apar astfel:

— banda carbonilică de valenţă, $\nu C=O$, cu valori cuprinse între 1600—1630 cm^{-1} (în amidele acizilor carboxilici aromatici) la [5, 6];

— banda rezultată din cuplarea vibraţiilor de valenţă, νCN, şi de deformare δNH, la 1495—1560 cm^{-1};

— o bandă largă în jur de 3200—3330 cm^{-1} pentru vibraţiile de valenţă νNH.

O altă bandă, prezentă în toţi produşii, este cea corespunzătoare vibraţiei de alungire $\nu C=C$, care apare invariabil pe la 1580—1590 cm^{-1}, prezentînd o intensitate redusă, adesea net individualizată, alteori numai ca un număr.

La derivatul amidic al monoetanolaminei mai poate fi identificată şi gruparea OH, a cărei bandă (a) apare la 3350 cm^{-1}, alături de cea a vibraţiei de valenţă νNH (b) de la 3300 cm^{-1}, în concordanţă cu literatura [6] care, la acilare [7] (acetilare, respectiv benzoilare), dispare, făcînd să apară în schimb benzile caracteristice unor grupări esterice grefate în moleculă: $\nu C=O$ la 1705—1720 cm^{-1} şi $\nu C-O$ la 1240—1300 cm^{-1}.

b) *Configuraţia şi conformaţia*

Dacă datele furnizate de spectrele I.R. au permis stabilirea, constituţiei fără nici un dubiu, ele se dovedesc a fi insuficiente pentru rezolvarea problemei mult mai complicate a configuraţiei şi conformaţiei compuşilor în cauză.

Tabela 3

MORFOLIDELE DE TIP (IV A)

Simbol	R— (Formula moleculară)	Rand. %	P.t. °C	M		C%		H%		N%		Cl%	
				calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.
IV a1	CH_3— ($C_{15}H_{18}O_3N_2$)	62	160	274	315	65,69	—	6,57	—	10,21	10,14	—	—
IV a2	C_6H_5— ($C_{20}H_{20}O_3N_2$)	93	187	336	312	71,10	71,18	5,95	6,15	8,33	8,30	—	—
IV a3	4-(CH_3—O—)C_6H_4— ($C_{21}H_{22}O_4N_2$)	90	206	366	384	68,85	—	6,01	—	7,65	7,96	—	—
IV a4	4-$(CH_3)_2N$—C_6H_4— ($C_{22}H_{25}O_3N_2$)	87	184	379	354	69,65	—	6,59	—	11,08	11,40	—	—
IV a5	$CH_2:O_2:C_6H_3$— ($C_{21}H_{20}O_5N_2$)	94	185	380	362	66,31	—	5,28	—	7,37	7,45	—	—
IV a6	2-ClC_6H_4— ($C_{20}H_{19}O_3N_2Cl$)	97	160	370	409	64,64	64,82	5,12	5,41	7,55	7,38	9,58	10,08
IV a7	3-ClC_6H_4— ($C_{20}H_{19}O_3N_2Cl$)	93	167	350	402	64,64	—	5,12	—	7,55	7,42	9,58	9,86
IV a8	4-ClC_6H_4— ($C_{20}H_{19}O_3N_2Cl$)	97	215	370	418	64,64	—	5,12	—	7,55	7,86	9,58	10,15
IV a9	C_4H_3O— ($C_{18}H_{18}O_4N_2$)	63	152	326	358	66,23	—	5,50	—	8,58	8,20	—	—
IV a10	C_6H_5—CH=CH— ($C_{22}H_{22}O_3N_2$)	89	242	362	405	72,93	—	6,07	—	7,73	7,50	—	—
IV a11	($C_{19}H_{24}O_3N_2$)	95	140	328	310	69,51	—	7,31	—	8,53	8,45	—	—

Tabela 4

MORFOLIDELE CORESPUNZĂTOARE DE TIPUL (IV B)

Simbol	R— (Formula moleculară)	M	Rand. %	P.t. °C	C%		H%		N%		Cl%	
					calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.
IV b1	C_6H_5— ($C_{22}H_{23}O_4N_3$)	393	83	280	67,17	66,78	5,85	6,12	10,69	10,83	—	—
IV b2	4(CH_3—O)C_6H_4— ($C_{23}H_{25}O_5N_3$)	423	76	271	65,24	—	5,91	—	9,92	9,74	—	—
IV b3	4-$(CH_3)_2N$—C_6H_4— ($C_{24}H_{28}O_4N_4$)	436	58	265	66,05	—	6,42	—	12,84	12,75	—	—
IV b4	3-ClC_6H_4— ($C_{22}H_{22}O_4N_3Cl$)	427,5	81	281	61,82	61,42	5,15	5,48	9,83	10,14	8,31	8,68
IV b5	C_4H_3O—($C_{23}H_{21}O_5N_3$)	383	56	241	62,66	—	5,48	—	10,96	11,08	—	—
IV b6	C_6H_5—CH=CH— ($C_{24}H_{25}O_4N_3$)	419	75	285	68,73	—	5,96	—	10,02	10,27	—	—

Cu toate acestea, datele de care dispunem, coroborate cu cele furnizate de literatură, privind conformaţia celor patru substanţe cu care s-a făcut deschiderea oxazolonelor: CHA[8], PIP [9 ÷ 13], MF[14] şi MEA[15, 16], permit a trage următoarele concluzii:

1. Nucleul benzenic din constelaţia β-fenil-acrilică de dispune astfel, încît să asume configuraţia Z*

* Z şi E, notaţia diastereoizomerilor *cis-trans*, conform regulei de succesiune standard a lui Cahn, Ingold, Prelog [17].

Tabela 5

BETA-HIDROXIETILAMIDELE DE TIPUL (V B)

Simbol	R— (Formula moleculară)	M	Rand, %	P.t. °C	C%		H%		N%		Cl%	
					calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.	calc.	găs.
V b1	C_6H_5— ($C_{20}H_{21}O_4N_3$)	367	78	260	65,36	65,71	5,72	5,50	11,44	11,23	—	—
V b2	4(CH_3—O—)C_6H_4— ($C_{21}H_{23}O_5N_3$)	397	63	266	63,47	—	5,80	—	11,79	12,03	—	—
V b3	(4-(CH_3)N_2)—C_6H_4— ($C_{22}H_{26}O_4N_4$)	410	65	270	64,40	—	6,43	—	13,63	14,05	—	—
V b4	C_4H_3O— ($C_{18}H_{19}O_5N_3$)	357	60	250	60,50	—	5,32	—	11,48	11,19	—	—
V b5	2-(NO_2)—C_6H_4— ($C_{20}H_{20}O_6N_4$)	412	71	261	58,25	—	4,85	—	13,59	14,01	—	—
V b6	2-(CH_3—COO)—C_6H_4— ($C_{22}H_{23}O_6N_3$)	425	69	252	62,11	—	5,40	—	9,88	10,03	—	—
V b7	CH_2:O_2:C_6H_3— ($C_{21}H_{21}O_5N_3$)	395	70	267	63,79	—	5,50	—	10,63	10,50	—	—
V b8	C_6H_5—CH=CH— ($C_{22}H_{23}O_4N_3$)	393	69	272	67,17	—	5,85	—	10,69	10,34	—	—
V b9	2-ClC_6H_4— ($C_{20}H_{20}O_4N_3Cl$)	401,5	78	235	59,77	60,12	4,75	5,09	14,32	14,67	8,84	9,50

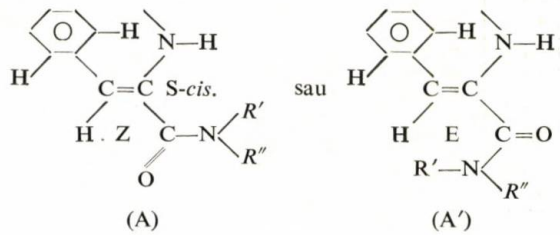
Tabela 6

BENZI I.R. (cm^{-1}) CARACTERISTICE ALE COMPUŞILOR SINTETIZAŢI

Amida	—NH—C(=O)—C_6H_5			—C(=O)—N(H (R''))(R')			HC = C
	I νC = O	II νCN + δNH	νNH	I νC = O	II νCN + δNH	νNH	νC = C
Ciclohexilamide	1625	1505	3240	1616	1560	3300	1590
Piperidide	1630	1510	3200	1600	—	—	1590
Morfolide	1635	1508	3260	1611	—	—	1590
β -hidroxietilamide *	1630	1520	3250	1620	1495	3250	1580

* νOH = 3350 cm^{-1}

(care, desigur, este proprie şi oxazolonelor precursoare), conform uneia sau alteia din formulele de proiecţie (A) sau (A′):



(A) (A′)

2. Legătura caracterizată prin mobilitatea torsională relativ cea mai mare şi la nivelul căreia sistemul prezintă, deci, o răsucire, cu scoaterea din acest plan a întregii constelaţii α-benzoil-aminice (ea însăşi plană), este neîndoielnic, legătura simplă C—N din grupa enaminică, corespunzătoare faptului că aici şi conjugarea trebuie considerată ca una relativ slabă.

Cu alte cuvinte, apare extrem de probabil ca întreaga constelaţie α-benzoil-amino-cinamoilică să se dispună în două planuri, orientate spaţial după un unghi diedru convenabil, astfel încît repulsiile intramoleculare să fie reduse la minimum.

În ce priveşte conformaţia grupei amidice terminale —CO—N(H (R''))(R') şi cea a elementelor de structură, redate sumar prin R′ şi R″, datele din literatură, menţionate pledează pentru:

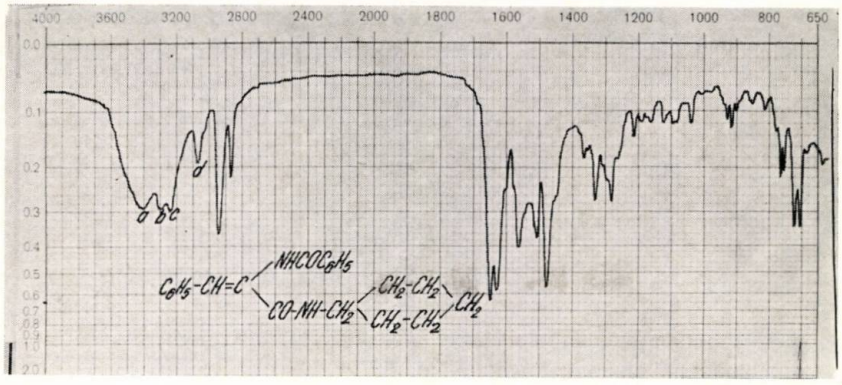


Fig. 1

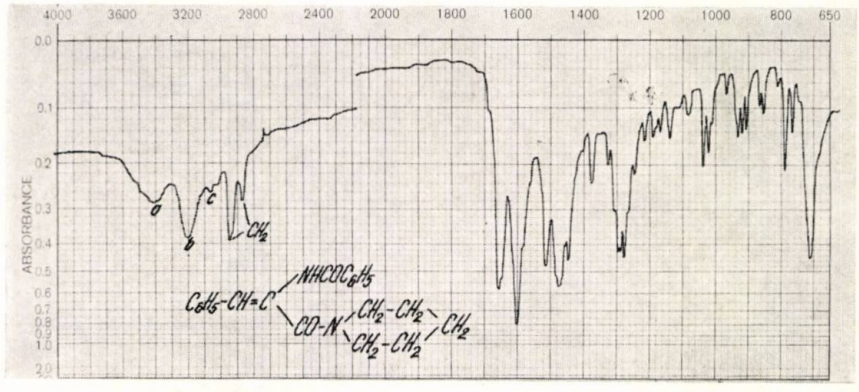


Fig. 2

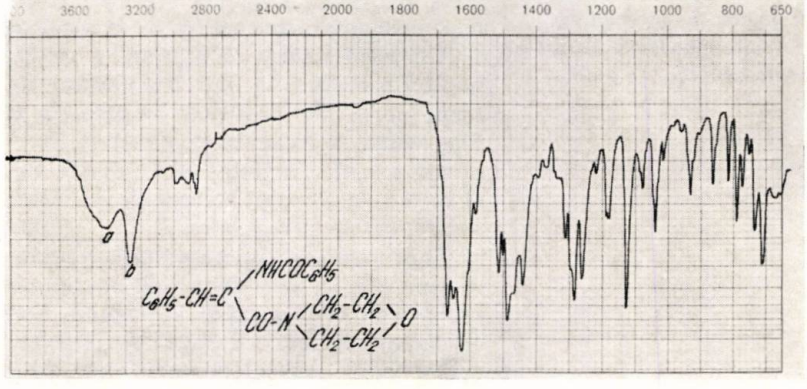


Fig. 3

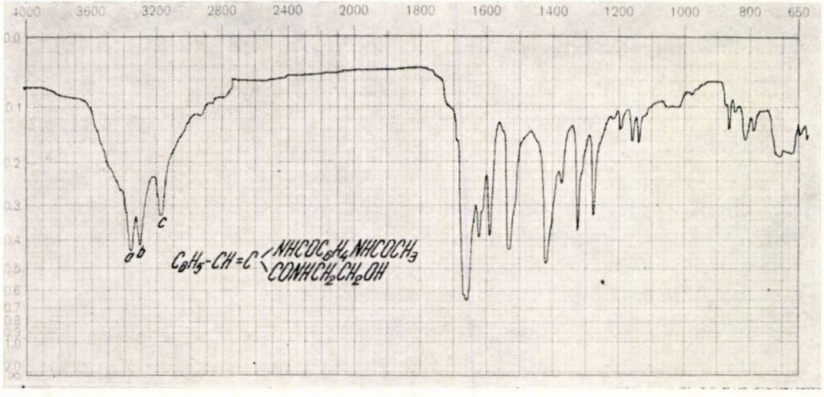
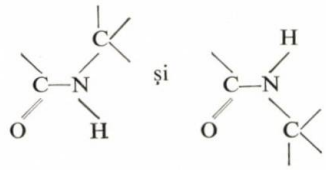


Fig. 4

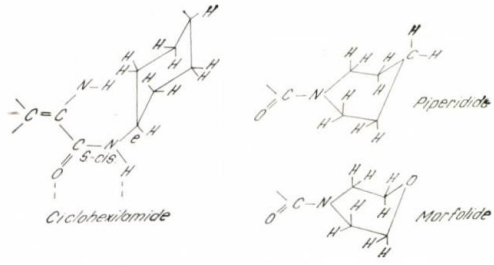
a) coplanaritatea atomilor din constelația $-CO-NH-C-\diagup\!\!\diagdown-$, cu cele două forme: S-*cis* (E) și S-*trans* (Z), dintre care nici una nu poate fi socotită aprioric a fi afectată în mai mare măsură de tensiune, datorită vreunui impediment steric intramolecular, astfel că adoptarea uneia sau a celeilalte forme trebuie să fie dictată de alți factori energetici, cum

este, în primul rînd, realizarea celei mai mari energii de rețea (respectiv a celei mai dense împachetări, prin legături de proton intermoleculare (asociative);

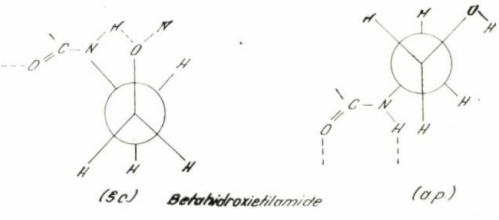


S — *cis* (E) S — *trans* (Z)

b) conformația „*scaun*" (*trans*) a inelelor hexaatomice din moleculele: ciclohexilamidelor, piperididelor și morfolidelor, cu legătura în poziție ecuatorială (E) la azotul aminic.



c) conformația *sinclinală,* cu legătură de proton H—N...OH (chelatică) în cazul conformației S-*trans* (Z) a legăturii amidice și cu cea *antiperiplanară* (nechelatizată, întrucît grupa N—H este prinsă de asociația (intermoleculară), în cazul conformației S-*cis* (E), pentru β-hidroxietilamidele (V) redate prin formulele de proiecție Newman.



3. Determinări cinetice

Determinările cinetice privind aminoliza cîtorva oxazolone (tabela 7) arată că procesul decurge după o cinetică de ordinul II, în care are loc un atac nucleofil lent al aminei la atomul de carbon din poziția 5 a oxazolonei, ca etapă determinantă de viteză a întregului proces.

Vitezele de reacție variază în limite largi, în funcție de: natura substituenților din pozițiile 4 și 2 ale inelului oxazolonic, bazicitatea aminei și de încărcarea sterică a N-aminic.

Datele cuprinse în tabela 8 arată că prezența în poziția 4 a unui substituent donor de electroni, care mijlocește o conjugare a acestuia cu inelul oxazolonic

Tabela 7

OXAZOLONELE FOLOSITE LA DETERMINĂRILE CINETICE

Simbolul numeric al oxazolonei	Radicalul din poziția	
	2	4
I a1	C_6H_5—	C_6H_5—CH=
I a2	C_6H_5—	4-(CH_3—O—)/ C_6H_4—CH=
I a3	C_6H_5—	4-$(CH_3)_2$N— C_6H_4—CH=
I b1	4-(CH_3—CONH) C_6H_4	C_6H_5—CH=
I b2	,,	C_6H_5—CH=CH— CH=

Tabela 8

CONSTANTELE DE VITEZĂ K (l/mol.min).

Simbolul numeric al oxazolonei	Amina sau aminoalcoolul (pKa) [18]			
	PIP (11,12)	CHA (10,68)	MEA (9,51)	MF (8.33)
I a1	18,75	85,0	89,1	9,6
I a2	27,0	36,2	72,0	0,14
I a3	1,6	1,45	1,55	0,35
I b1	8,32	28,75	30,75	2,3
I b2	0,48	0,86	0,86	1,1

micșorează viteza de reacție. Efectul este cu atît mai accentuat cu cît gruparea prezintă un caracter donor mai pronunțat, relevat prin graficul din figura 1.

Cu totul similar se prezintă și cazul în care este nucleul benzenic din poziția 2 purtător al unui substituent donor de electroni, în para, în cazul nostru, fiind vorba de oxazolonele din seria Ib, în care efectul donor (+ M, respectiv + E, firește mai slab decît al substituenților din precedenta) se datorează grupei: —NH—CO—CH_3 (figura 2).

O pronunțată scădere a vitezei reacției de aminoliză se constată la oxazolona Ib2, în comparație cu Ib1; prima conține, în locul sistemului benzilidenic, pe cel cinamilidenic și se caracterizează printr-o conjugare mai extinsă; nucleul benzenic din poziția 2 purtînd în para aceeași grupare donoare de electroni —$NHCOCH_3$.

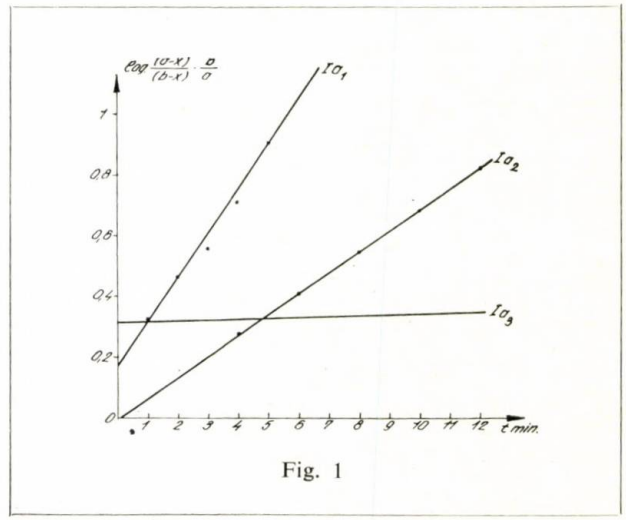


Fig. 1

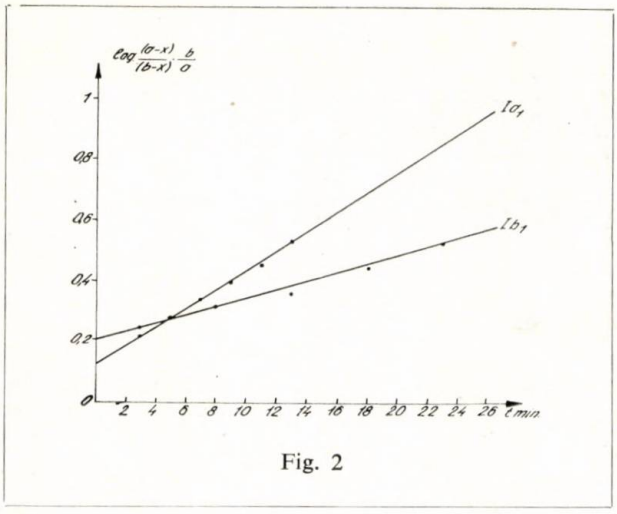


Fig. 2

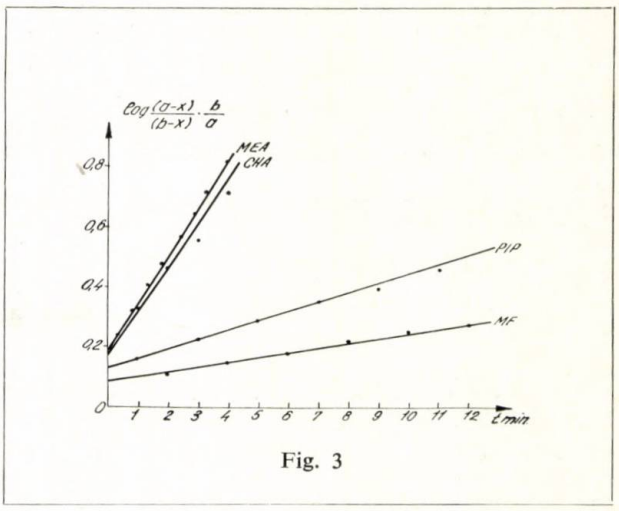


Fig. 3

Rezultă astfel, în mod evident, că atacul nucleofil la inelul oxazolonic este condiționat de caracterul întregii molecule, ca un sistem conjugat unitar.

Dependența vitezei de reacție de bazicitatea aminei, acționată simultan și de încărcarea sterică a atomului de N, este redată în figura 3, din care se vede că la aceeași încărcare sterică, perechea de baze: PIP—MF, accentuarea bazicității favorizează în mod net și considerabil reacția, în timp ce aminele primare: CHA și MEA, mult mai degajate steric, reacționează cu viteze mult mai mari, sau echivalente, chiar dacă bazicitatea aminei secundare (PIP) este mai mare.

Încercările preliminarii, efectuate în vederea conturării acțiunii farmacodinamice, arată că produșii sintetizați se integrează în categoria inhibitorilor sistemului nervos central [18].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Sinteza amidelor

În 10 ml soluție etanolică de ciclohexilamină se dizolvă, prin agitare continuă, aproximativ un gram de oxazolonă și se lasă să reacționeze la temperatura ordinară un timp care variază în funcție de oxazolonă (1/2—6 ore).

În acest timp, cele mai multe din amidele formate se depun sub formă de cristale aciculare. În cazul cînd amida nu cristalizează sau cristalizează în cantitate mică, se adaugă 50—60 ml de apă care le face să floculeze. Se filtrează la vid, se spală cu 100—150 ml apă, pentru a îndepărta excesul de amină și se recristalizează din metanol, etanol sau dimetilformamidă.

2. Determinări cinetice

Determinările cinetice s-au efectuat spectrofotometric cu un aparat SPECOL, în mediu de DMFA, la 22°C.

S-au preparat extemporaneu soluțiile oxazolonelor la o concentrație de $2 \cdot 10^{-3}$ M și ale aminelor la o concentrație de $6 \cdot 10^{-3}$ M. În momentul determinării, se aduc într-o eprubetă, succesiv: 2 ml DMFA, 0,25 ml soluție oxazolonă, 0,25 ml soluție amină, se omogenizează și se trec în cuva spectrofotometrului, unde se mențin tot timpul determinării.

La intervale potrivite de timp se măsoară absorbanța soluției din care se calculează apoi, față de o curbă de etalonare trasată în prealabil, cantitatea de oxazolonă nereacționată $(a-x)$. Spectrele IR au fost înregistrate în pastilă de KBr, cu spectrograf Perkin Elmer 700.

Concluzii

1. Au fost sintetizați, analizați elementar și caracterizați, din punct de vedere fizico-chimic, 5 noi tipuri de produși obținuți prin aminoliza a două serii de oxazolone nesaturate.

2. Spectrele IR ale produșilor permit stabilirea, fără dubiu, a constituției și aduc indicații referitoare la configurația și conformația derivaților sintetizați.

3. Determinările cinetice arată că procesul de aminoliză decurge după o cinetică de ordinul II; viteza de reacție variind în limite foarte largi (k = 0,14 —89,1 1/moli min), în funcție de: natura substituenților din pozițiile 4 și 2 ale oxazolonei, bazicitatea aminei și de încărcarea sterică a N-aminic.

Bibliografie

1. Vanghelovici, M., Lupsa, I., Bilegan, C., Muste, A: Stud. și cerc. șt. chim. **VI**, nr. 3—4, 1959, p. 103.
2. Vanghelovici, M., Lupsa, I., Bilegan, C., Muste, A: Stud. cerc. șt. chim. **VII**, nr. 3—4, 1960, p. 295.
3. Vanghelovici, M., Lupsa, I., Bilegan, C., Muste, A.: Stud. și cerc. șt, chim. **VIII**, nr. 3—4, 1961, p. 249.
4. Demetrescu, Cătălina, Chiriță, C., Ion Venera: Arch, der. Pharm. **300** 12, 1967, 1045 p.
5. Colthup, N. B., Daly L. H., Wiberley S. E.: „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" Academic Press, New-York, 1964.
6. ***The aplications of Infrared and Raman Spectrometry to the elucidation of molecular structure. N. Jones and C. Sandorfy in A. Weissberger Tehnique of Organic Chemistry. Intersciance Publischess New-York, 1956.
7. Lupsa, I., Bilegan, C., Vanghelovici, M: Revista de Chimie **23** (11), 1972, p. 660,
8. Lutskii, A. E. și colab.: Op. Spectrosk. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otd. Fiz. Mat. Nat. Sb. Statei, **3,98** (1967); C.A. **67** (10) 4563, 48644 (1967).
9. Scott, D. W. — J. Chem. Thermodyn. 3 nr. 5, 1971. p. 649.
10. Anisimova, S. O. și colab.: Vest. Mosk. Univ. Ser. II. **22** 3, 1967, p. 81.
11. Richard, J., Katritzky, A. R.: J. Chem. Soc. B. 1, 1970, p. 127.
12. Bischop, R. I., Katritzky, A. R: J. Chem. Soc. B. 5, 1967 p. 493.
13. Dorn, M., Katritzky, A. R: J. Chem. Soc. B. 1967 nr. 5, p. 501.
14. Solan, J. J., Newley, R: Can. J, chem. **47** (18) 3453 (1969)
15. Roos De, M. A., Barker, A. G: Rec. Trav. Chim. p. **81**, 1962, p. 219.
16. Krueger, P. J., Mette, D. H: Can. J. chem. **43** nr. 11 1965 p, 2970.
17. Ostrogovich, G., Kerek, F: „Compendiu de elemente de stereochimie organică", Lit. Inst. Polit. Timișoara, 1971.
18. Lupsa, I., Mihailescu, Maria: Farmacia XXI, nr. 12, 1973, p. 705
(sub tipar).

M. Iovu şi Floarea Ispas

BIS-ETERI AROMATICI

Condensarea hidrochinonoxidului disodic cu derivaţi monoclormetilaţi

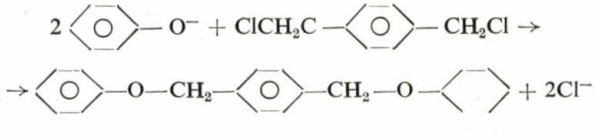
În articolele precedente [1—4] s-au prezentat rezultatele sintezei unor *bis*-eteri, dintr-o clasă nouă, de formulă generală Ar′—O—CH_2—Ar—CH_2—O—Ar′ în care Ar este un nucleu benzenic ce poate fi substituit în poziţii diferite şi cu doi radicali metil, iar Ar′ un nucleu benzenic ce poate fi substituit cu un radical metil [1], cu doi radicali metil în diferite poziţii [2], cu o grupare nitro [3], sau cu un radical ciclohexil [4].

Pentru sinteza noilor *bis*-eteri s-a folosit o metodă originală care constă în obţinerea fenoxizilor alcalini anhidri din fenol şi hidroxid alcalin în solvenţi în care să se dizolve şi derivaţii halogenaţi folosiţi ulterior şi care să dea un amestec azeotrop cu apa, rezultată din reacţia fenolilor cu hidroxizii alcalini, permiţînd îndepărtarea ei. Aceste condiţii sînt îndeplinite de un amestec (1 : 1 în volume) de etanol şi benzen, care, adăugat la amestecul de reacţie conţinînd apă, poate forma trei amestecuri azeotrope: apă-benzen cu 29,6% moli apă (t.f. 69,25°C); etanol-benzen cu 44,8% moli alcool (t.f. 68,24°C) şi apă-etanol-benzen cu 23,3% apă, 22,8% benzen (t.f. 64,86°C), dintre care amestecul azeotrop terţiar are temperatura de fierbere cea mai joasă.

Distilînd o parte din amestecul de solvenţi, benzen-etanol, se îndepărtează şi apa, rămînînd fenoxidul parţial dizolvat, parţial într-o suspensie fină în amestec de etanol şi benzen:

$$ArOH + NaOH \longrightarrow ArONa + H_2O$$

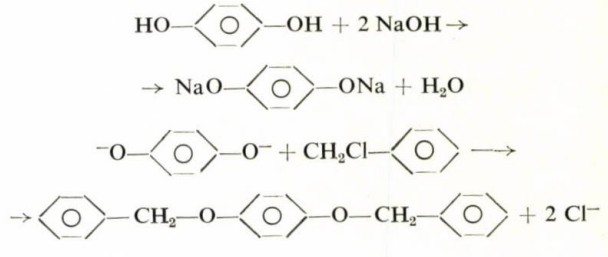
Adăugînd apoi derivatul clorometilat peste fenoxidul anhidru, are loc atacul nucleofil al ionului fenoxidic asupra derivatului diclormetilat, de exemplu:



Se produce precipitarea imediată a clorurii de sodiu, iar *bis*-eterul precipită cînd atinge limita de solubilitate în amestecul de solvenţi la temperatura de lucru. După 4—5 ore, reacţia este practic completă. Prin filtrare se separă *bis*-eterul şi clorura de sodiu, precipitate, de amestecul de solvenţi ce mai conţine, eventual, materii prime nereacţionate şi o mică parte din *bis*-eter rămas în soluţie.

Noua metodă de sinteză a fost utilizată şi la obţinerea unei noi clase de polieteri aromatici [5, 6]. În acest caz, derivaţii diclormetilaţi se policondensează cu sărurile alcaline ale *bis*-fenolilor, cum este *bis*-fenolul A (dianul) şi ale difenolilor, cum este hidrochinona.

Pentru a cunoaşte condiţiile de condensare ale hidrochinonoxizilor alcalini cu derivaţi clormetilaţi, în vederea stabilirii condiţiilor optime de condensare, la obţinerea de polieteri aromatici şi pentru a şti ce diferenţă există între proprietăţile *bis*-eterilor sintetizaţi anterior de formula generală Ar′—O—CH_2—Ar—CH_2—O—Ar′ şi izomerii lor de formula generală, Ar′—CH_2—O—Ar—O—CH_2—Ar′ s-a trecut la sinteza unor *bis*-eteri prin condensarea hidrochinonoxizilor alcalini cu derivaţi monoclormetilaţi. Etapele şi condiţiile de lucru sînt aceleaşi. În acest caz, reactantul bifuncţional este un fenol, iar derivatul halogenat este monofuncţional. De exemplu:



În acest articol, se prezintă rezultatele condensării hidrochinonoxidului de sodiu cu derivaţi monoclormetilaţi, cum ar fi clorura de benzil, 1-clormetil-2-metil-benzenul, 1-clormetil-3-metil-benzenul, 1-clormetil-4-metil-benzenul, 1-clormetil-2,5-dimetil-benzenul şi 1-clormetil-3,5-dimetilbenzenul.

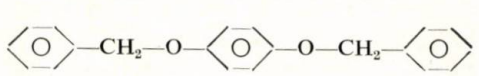
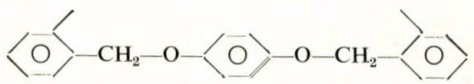
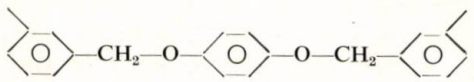
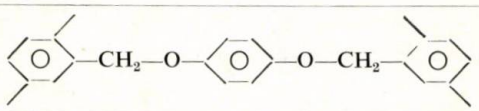
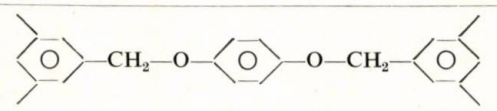
Rezultate şi discuţii

În tabela 1 sînt prezentaţi cei şase *bis*-eteri sintetizaţi, cu rezultatele analizei elementare, temperatura lor de topire şi λ_{max} cu ε_{max} respective, obţinute la analiza spectrală în U.V.

Toţi *bis*-eterii sînt produse solide, cristalizate. 1-4-Bis (benziloxi) benzenul se prezintă, de exemplu, sub forma unor paiete mai strălucitoare decît cele de naftalină.

Tabela 1

BIS—ETERI

Formula structurală	Formula moleculară	C%		H%		t. t. °C
		calc.	găsit	calc.	găsit	
	$C_{20}H_{18}O_2$	82,72	82,41	6,25	6,01	127—128
	$C_{22}H_{22}O_2$	82,98	82,92	6,96	6,88	105—106,5
	$C_{22}H_{22}O_2$	82,98	82,62	6,96	6,79	112—113,5
	$C_{22}H_{22}O_2$	82,98	82,71	6,96	6,80	147,5—149
	$C_{24}H_{26}O_2$	83,23	83,51	7,51	7,70	112—113,5
	$C_{24}H_{26}O_2$	83,23	83,44	7,51	7,41	130,5—132

Pentru obținerea *bis*-eterilor din această clasă în stare pură sînt necesare mai multe recristalizări (din amestec de etanol și benzen), pentru a îndepărta urmele de produse de oxidare a hidrochinonei care sînt colorate.

Bis-eterii sînt solubili în eteri (ca eterul etilic), cum era de așteptat, în cetone și esteri (ca acetații), puțin solubili în hidrocarburi aromatice (ca benzenul) și în alcooli (ca etanolul).

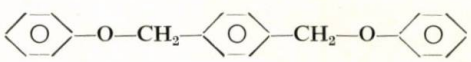
Analiza spectrelor de electroni pune în evidență existența unor benzi caracteristice, care apar la aceleași lungimi de undă și la valori apropiate ale coeficienților molari de extincție, indiferent de numărul și poziția radicalilor metil substituiți pe nucleele benzenice marginale. Astfel sînt benzile de la 289, 293 și 299 nm. Banda de la 293 nm se găsește și la hidrochinonă. Adăugarea a cîte unul sau doi radicali metil pe nucleele benzenice terminale, datorită unui efect de hiperconjugare are un efect slab batocrom, dar numai pentru benzile benzenoidice (B), de intensități slabe. Astfel, banda situată la λ_{max} = 294nm, pentru 1,4-*bis*(benziloxi)benzen se deplasează la 265 — 267 nm pentru 1,4-bis (metil-benziloxi)benzen și la 270—276nm pentru 1,4-*bis*(dimetilbenziloxi)benzen.

Dacă se compară un *bis*-eter din această clasă de formulă generală $Ar'—CH_2—O—Ar—O—CH_2—Ar'$ cu un izomer al său din clasa:

$$Ar'—O—CH_2—Ar—CH_2—O—Ar'$$

sintetizat mai înainte (1) ca, de exemplu:

t. t. 143,5 — 144°C



t. t. 127 — 128°C

se constată că, pe lîngă temperaturile lor de topire, care sînt diferite, se deosebesc mult și spectrele lor de electroni (fig. 1), fapt care este explicat de poziția diferită a nucleelor benzenice față de oxigen.

Substituția unui nucleu benzenic cu o grupare —OH are un efect batocrom determinînd deplasarea λ_{max} de la 254nm (ε = 204) la 270nm (ε = 1450), (banda B). Eterificarea fenolului are ca efect hipsocrom (de exemplu, λ_{max} pentru anisol este 269 nm (ε_{max} 1480). Dacă nucleul aromatic este substituit cu două grupări —OH în poziția para ca în hidrochinonă, se produce un efect puternic batocrom λ_{max} = 293 nm, (ε_{max} = 2700). În cazul 1,4-*bis*(benziloxi)benzenului, datorită existenței unui nucleu benzenic legat în para cu oxigenul eteric, se produc absorbții la lungimi de undă mai mari (tabela 1) decît în cazul 1,4-bis-(feniloximetil) benzenului care absoarbe la valori ale λ_{max} apropiate de cea a fenolului, distingîndu-se trei benzi cu următoarele λ_{max} : 265nm (ε_{max} = 2700), 271nm (ε_{max} = 3800) și 278nm (ε_{max} = 3440).

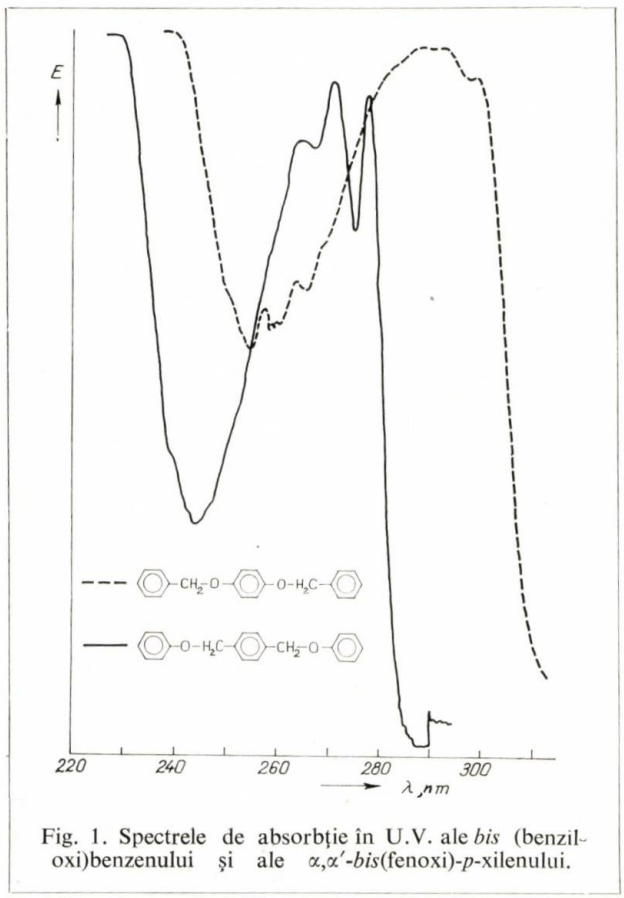


Fig. 1. Spectrele de absorbție în U.V. ale *bis* (benziloxi)benzenului și ale α,α′-*bis*(fenoxi)-*p*-xilenului.

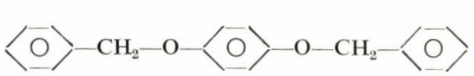
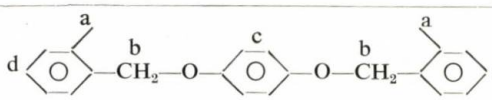
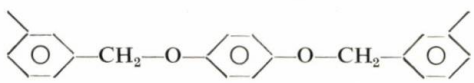
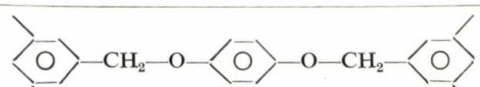
Din spectrele de rezonanță magnetică nucleară, se constată că protonii radicalilor metil, ai radicalilor metilen și ai nucleului aromatic (Ar), legat direct de oxigen, apar sub formă de singleți (tabela 2); protonii nucleelor aromatice (Ar′) marginale, legate de radicalii metilen, apar însă sub forma unor multipleți complecși în care numărul semnalelor și deplasările chimice corespunzătoare depind de numărul și poziția substituenților metil de pe nucleele aromatice.

În figurile 2 și 4 sînt date pentru exemplificare spectrele de rezonanță magnetică nucleară la numai 2 din cei 6-*bis*-eteri.

Spectrele obținute în I.R. arată prezența funcțiunii eter, caracterizată prin existența unei absorbții intense între 1240—1210 cm^{-1}, datorită vibrației de valență asimetrică a legăturii C—O—C. În acest domeniu absorb și *bis*-eterii izomeri sintetizați anterior [1]. Banda de la 1240—1210 cm^{-1} cuprinde, la majoritatea noilor compuși, trei picuri, dintre care unul se găsește la 1235 cm^{-1} pentru toți compușii. Rapoartele dintre intensitățile de absorbție corespunzătoare celor trei picuri sînt diferite pentru același *bis*-eter, în funcție de poziția și numărul substituenților metil de pe nucleele aromatice. De asemenea, toți cei șase *bis*-eteri sintetizați posedă o bandă de absorbție de intensitate medie la 1280 sau 1272 cm^{-1} care se atribuie tot vibrației de valență C—O—C asimetrice. Acest fapt se poate datora caracterului „mixt" al eterilor, cei doi radicali legați de oxigen fiind diferiți.

Tabela 2

BIS—ETERI

Formula structurală	$\frac{\lambda_{max}\ nm}{\varepsilon_{max}}$							δ_a	δ_b	δ_c	δ_d
	264 740	269 840	284 2070	289 2770	293 2690	299 2070			4,91	6,86	7,33
	267 1060	272 1390	284 2070	289 2820	293 2720	299 1970		2,27	4,85	6,86	6,96—7,33
	266 1150	273 1550	284 2460	289 2740	293 2650	299 2220		2,31	4,91	6,90	6,96—7,42
	265 980	269 1110	274 1530	283 2170	289 2720	293 2440	299 2320	2,27	4,91	6,93	7,08—7,54
		270 2450	278 3300	289 3450	293 3400	299 2460		2,24	4,83	6,88	6,96—7,33
			276 1760	284 2160	289 2540	294 2390	300 1860	2,25	4,82	6,85	6,86—7,08

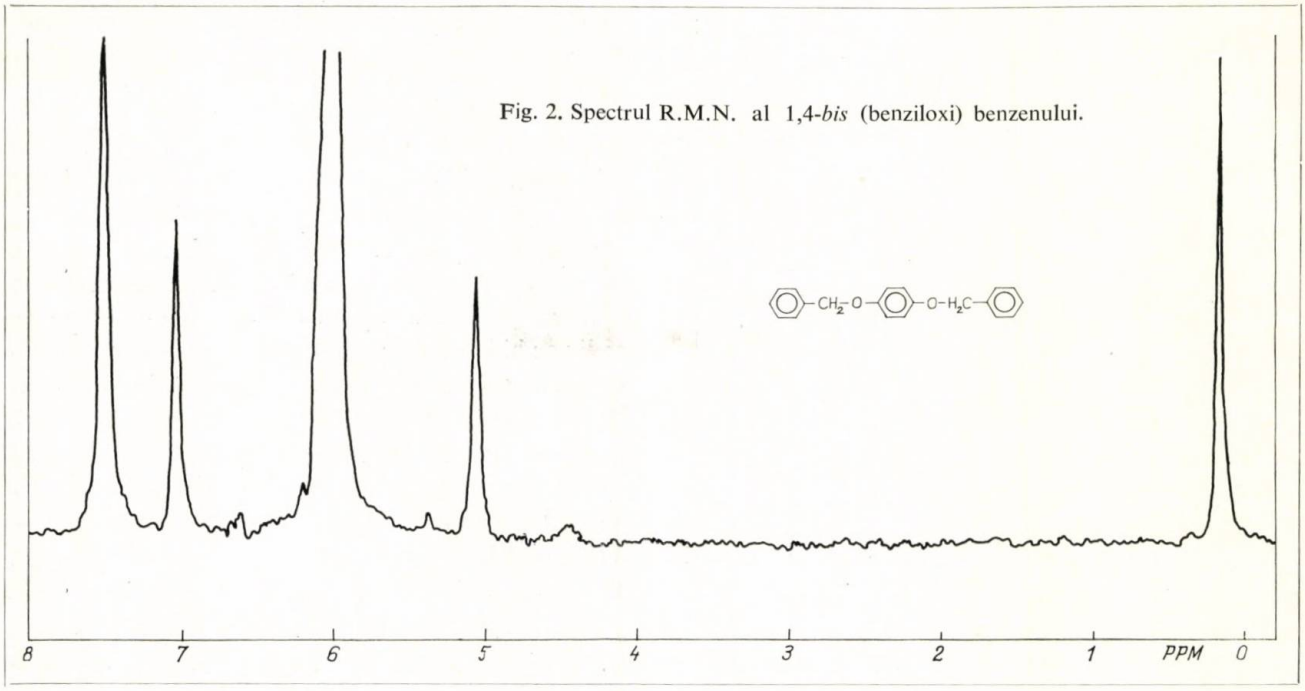


Fig. 2. Spectrul R.M.N. al 1,4-*bis* (benziloxi) benzenului.

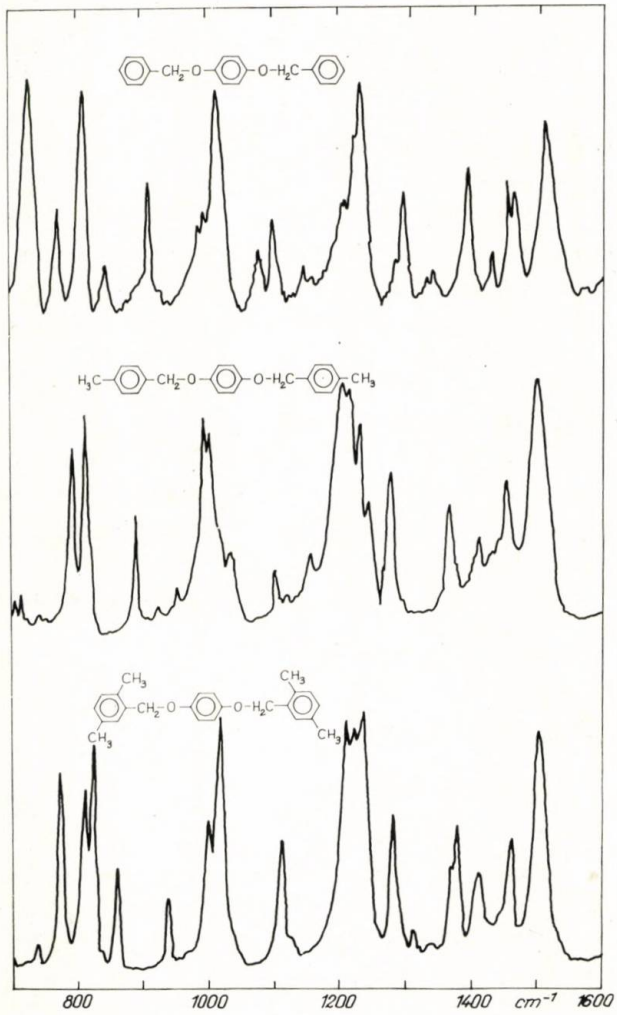


Fig. 3. Spectrele I.R. ale 1,4-*bis* (benziloxi) benzenului, 1,4-*bis* (4-metil-benziloxi) benzenului și 1,4-*bis* (2,5- dimetil-benziloxi) benzenului.

O a doua regiune de absorbție datorită vibrației C—O—C simetrice se găsește la 1024—1011 cm^{-1}. 1,4-*bis*(benziloxi) benzenul, 1,4-*bis*(1-metil-benziloxi)benzenul, 1,4-*bis*(2-metil-benziloxi)benzenul și 1,4-*bis* (4-metil-benziloxi) benzenul prezintă benzi înguste cu cîte un singur pic, în timp ce *bis*-eterii cu nuclee aromatice cu cîte doi radicali metil substituiți prezintă benzi cu cîte două picuri; 1,4-*bis*(2,5-dimetil-benziloxi) benzenul absoarbe la 1013 și 994 cm^{-1}, iar 1,4-*bis* (3,5-dimetil-benziloxi)benzenul la 1024 și 1011 cm^{-1}.

În figura 3 sînt date, pentru exemplificare, spectrele I.R. a trei *bis*-eteri.

Partea experimentală

Hidrochinona folosită a fost un produs comercial polonez obținut la Gliwice.

Clorura de benzil a fost un produs comercial „Riedel".

o-, *m*- și *p*-Metil-benzilclorura au fost obținute prin clorurarea fotochimică a xilenilor corespunzători, folosind SO_2Cl_2 ca agent de clorurare și peroxidul de benzoil, ca inițiator.

2,5-Dimetil-benzilclorura a fost obținută prin clorometilarea *p*-xilenului (cu paraformaldehidă, acid clorhidric și acid fosforic).

3,5-Dimetil-benzilclorura a fost obținută prin clorurarea fotochimică a mezitilenului.

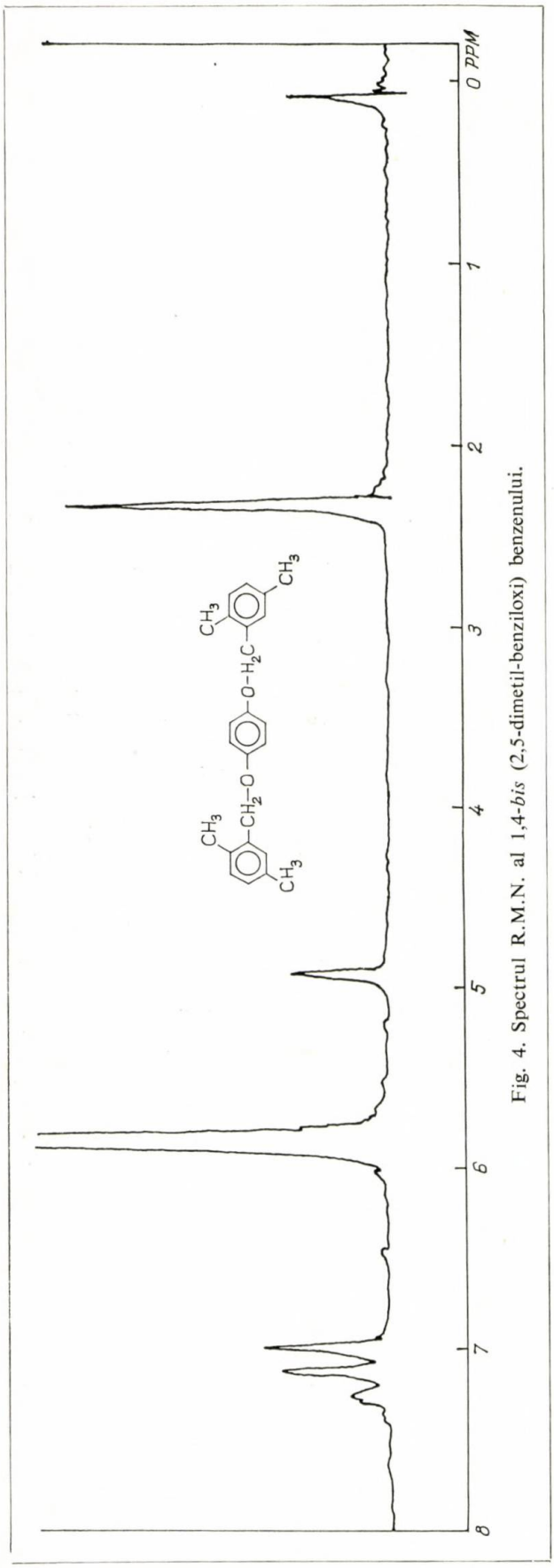


Fig. 4. Spectrul R.M.N. al 1,4-*bis* (2,5-dimetil-benziloxi) benzenului.

Condensarea hidrochinonoxidului de sodiu cu clorură de benzil

Într-un balon cu două gîturi de 100 ml, prevăzut cu termometru şi refrigerent ascendent, s-au introdus 5,51 g hidrochinonă (1/20 moli), 4,04 g hidroxid de sodiu (1/10 moli, plus un exces de 1/1000 moli) şi un amestec de 80 ml etanol-benzen (1 : 1 în volume). Balonul a fost încălzit cu un bec de infraroşu la fierbere, pînă la completa reacţie a hidroxidului de sodiu cu hidrochinona (două ore). Refrigerentul ascendent a fost schimbat cu unul descendent şi s-au distilat 20 ml amestecuri azeotrope, cu scopul îndepărtării apei rezultate din reacţia hidrochinonei cu hidroxidul de sodiu. S-a montat apoi din nou refrigerentul ascendent, prevăzut cu un tub de clorură de calciu şi s-au adăugat în balon 16,26 g clorură de benzil (1/10 moli). După o încălzire de patru ore la reflux, balonul a fost lăsat să se răcească la temperatura camerei (24 ore), după care produsul solid, constituit din *bis*-eter şi clorură de sodiu a fost separat prin filtrare sub vid de solvent, de materii prime nereacţionate, produse intermediare de reacţie şi o parte din *bis*-eterul rămas în soluţie. Amestecul solid a fost spălat cu 2 ml etanol pe filtru şi apoi de mai multe ori cu apă, pînă la completa îndepărtare a clorurii de sodiu. După uscare în etuvă, au rezultat 9,17 g *bis*-eter, cu t.t. 122°C. Randamentul 50,2%.

După două recristalizări din amestec de etanol-benzen (1 : 1 în volume) 1,4-*bis*(benziloxi)benzenul, sub formă de paiete, a avut t.t.127—128°C.

Ceilalţi *bis*-eteri au fost sintetizaţi şi purificaţi în condiţii similare.

Analiza spectrală în U.V. a fost realizată folosind un spectrograf Hitachi (la soluţie etanol) şi un spectrograf C.F. — Optica — Milano (la soluţii în ciclohexan).

Spectrele de R.M.N. au fost obţinute folosind un aparat Perkin — Elmer R-12 şi ca standard intern, tetrametilsilanul.

Determinările în I.R. s-au realizat cu un aparat UR-10 Karl Zeiss-Jena.

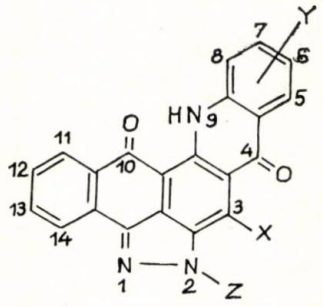
Bibliografie

1. Iovu, M. Rev. Roumaine Chim., **16**, nr. 8. 1971, p 1 223.
2. Iovu, M. şi Nicolau, N. Rev. Roumaine Chim., **16**, nr 12. 1971, p. 1919
3. Iovu, M. Rev. Roumaine Chim., **17**, nr 7. 1972, p. 1261.
4. Iovu, M., Miclovici, M. şi Creţu, S. Rev. Roumaine Chim., **17**, nr 8. 1972, p. 1417.
5. Iovu, M. şi Manolescu, M. Brevet R.S.R. 61.805, 1969.
6. Iovu, M. şi Manolescu, M. Comunicări la al 39-lea Congres internaţional de chimie industrială — Bucureşti, 1970, **4**, 1970, p. 12/92.
7. Pogany, I. şi Banciu, S. Metode fizice în chimia organică, Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1972.

F. Badea şi F. Urseanu

Coloranţi cu structură nafto [2,3–c] acridano [5,6–cd] pirazol–4,10-dionică. Caracterizare spectrală

S-a arătat [1, 2] sinteza unei noi clase de coloranţi, derivînd de la nafto [2, 3-c] acridano [5, 6-cd] pirazol--4,10(2H)-diona, cu formula generală:



în care: X = H, OCH_3, $CONH_2$;

Y = H, 6-Br, 7-NO_2, 7-NH_2;

Z = H, CH_3, $COCH_3$, COC_6H_5.

Deoarece în studiul obţinerii acestor coloranţi şi a identificării structurii lor s-au găsit unele date demne de a fi menţionate, în prezenta lucrare vor fi discutate aceste rezultate.

Tabela 1

COLORANŢI CU STRUCTURĂ NAFTO [2,3-c] acridano [5,6-cd] pirazol-4,10-dionică

Seria	X	Y	Z			
			H	CH_3	$COCH_3$	COC_6H_5
A	H	H	1	2	3	4
B	OCH_3	H	5	6	7	8
C	H	7—NO_2	9	10	11	12
D	OCH_3	7—NO_2	13	14	15	16
E	H	6—Br	17	18	19	20
F	$CONH_2$	H	21	22	23	24
G	H	7—NH_2	25	26	27	28
H	OCH_3	7—NH_2	29	30	31	32
I	$CONH_2$	6—Br	33	34	35	36

Rezultate experimentale

Cei 36 de coloranţi cu structură nafto [2,3-c] acridano [5,6-cd] pirazol-4,10-dionică sintetizaţi au fost împărţiţi în nouă serii notate cu litere de la *A* la *I* care diferă între ele prin substituenţii X şi Y; în cadrul aceleiaşi serii, coloranţii diferă între ei prin substituentul Z (tabela 1).

Pentru a putea analiza din punct de vedere spectral coloranţii obţinuţi, au fost măsurate spectrele de absorbţie în ultraviolet, vizibil şi infraroşu; determinările în ultraviolet şi vizibil au fost efectuate în dimetilformamidă, singurul solvent în care coloranţii se dizolvă, iar cele în infraroşu, în pastilă de KBr.

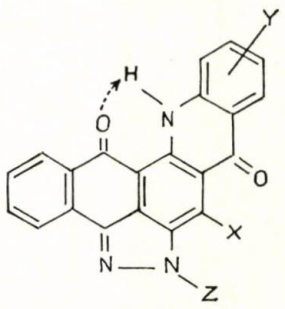
Coloranţii sintetizaţi nu prezintă benzi caracteristice în regiunea U.V. ($\lambda < 370$ nm) care să permită discutarea efectului substituenţilor grefaţi pe sistemul nafto [2,3-c] acridano [5,6-cd] pirazol-4, 10-dionic.

În tabela 2 sînt notate maximele de absorbţie caracteristice ale coloranţilor în vizibil λ_{max}^{DMF} [nm] şi frecvenţele $\bar{\nu}_{CO}$ [cm^{-1}].

Rezultate I.R.

Studiul în I.R. întreprins pe produşii finiţi şi intermediari a confirmat, alături de studiul în vizibil şi analiza elementară, structura coloranţilor [2].

Trebuie subliniat unul din rezultatele observate, şi anume, faptul că frecvenţa de vibraţie a grupei carbonil din sistemul acridonic se situează în regiunea 1660—1685 cm^{-1}; frecvenţa de vibraţie a grupei carbonilice din sistemul antronic este, de obicei, deplasată cu aproximativ 40—60 cm^{-1} spre frecvenţe mai joase (1610—1640 cm^{-1}). Această deplasare este determinată de faptul că grupa CO din sistemul antronic formează o legătură de hidrogen intramoleculară cu atomul de hidrogen din gruparea NH a sistemului acridonic,

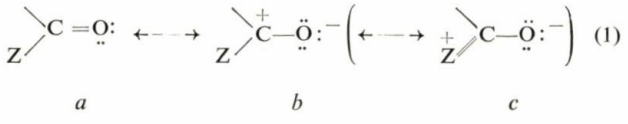


lucru, de altfel, caracteristic structurilor 1-aminoantrachinonice [3, 4].

Discuții

Efectul grefării inelelor pirazolice pe derivați antrachinonici

Repartiția electronilor într-o grupă carbonil poate fi reprezentată, conform teoriei rezonanței, prin structurile limită **37***a* și **37***b*.



(1)

a *b* *c*

37

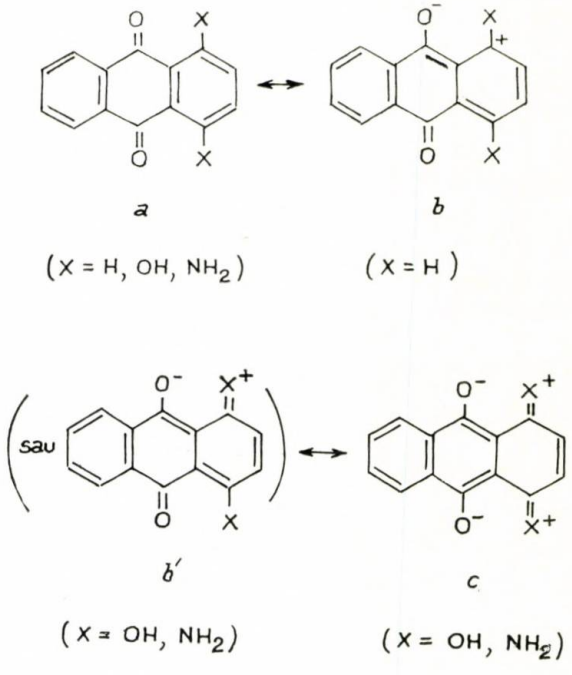
Creșterea ponderii structurii cu sarcini despărțite, **37***b*, la repartiția reală a electronilor din grupă va descreste nivelul orbitalului de antilegătură π^*, astfel încît ambele tranziții electronice ale grupei carbonil, $n-\pi^*$ (de intensitate mică), cît și $\pi-\pi^*$ (de intensitate mare) vor suferi deplasări spre lungimi de undă mai mari. Astfel, grupa carbonil din derivații carbonilici simpli prezintă o bandă de intensitate mare la circa 190—200 nm și o bandă de intensitate mică la circa 270—290 nm [5]. Dacă *Z* în **37** este o grupă capabilă să se conjuge cu grupa carbonil (de exemplu, Z = > C = C <), cele două tranziții apar la 215—250 nm (tranziție $\pi-\pi^*$) și 300—350 nm (tranziții $n-\pi^*$), în acord cu teoria.

Repartiția electronilor în grupa carbonil, conform structurilor limită **37***a* — **37***c* (1) explică, la rîndul său, frecvențele $\bar{\nu}_{CO}$ observate în infraroșu. După cum se știe [6], aceste frecvențe sînt determinate de constanta de forță *f* a legăturii:

$$\nu = \bar{\nu}\, c = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}} \qquad (2)$$

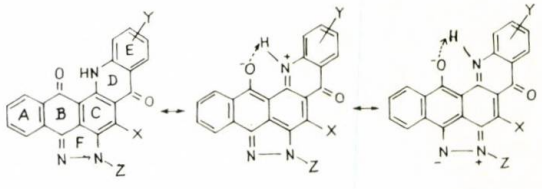
în care: ν este frecvența tranziției vibratorii; $\bar{\nu}$ — numărul de unde (cm^{-1}); *c* — viteza luminii și μ — masa redusă. Într-o grupă carbonil, *f* va fi cu atît mai mic (și, deci, și $\bar{\nu}$), cu cît structurile **1***b* și **1***c* au o contribuție mai semnificativă în repartiția reală a electronilor. Structurile cu o legătură C—O⁻ vor fi favorizate de factori interni (grupă *Z* donoare de electroni), posibilitatea stabilirii unor legături de hidrogen intra și intermoleculare (deci, factori structurali sau dizolvant) etc. Față de formaldehidă, care are $\bar{\nu}_{CO}$ la 1750 cm^{-1}, acroleina prezintă $\bar{\nu}_{CO}$ la 1723 cm^{-1}.

Spectrele electronice (U.V. sau vizibil), precum și spectrele I.R. pot permite să se tragă concluzii importante asupra structurii grupei carbonilice din derivații organici. În antrachinonă **38**, sistemul de bază de la care derivă coloranții studiați în această lucrare, poziția lui λ_{max} a benzii de lungime de undă cea mai mare nu depășește 400—500 nm [5, 7], dacă *X* = H sau OH, dar poate ajunge la 595 nm pentru 1,4-diaminoantrachinonă [8, 9]. În același timp, $\bar{\nu}_{CO}$-chinonic [6] scade la 1678 cm^{-1} în antrachinonă. Aceasta dovedește extinderea sistemului conjugat în acești derivați, favorizată, în special, de substituenții donori de electroni din pozițiile 1,4 (*X* = OH, NH_2):



38

Grefarea inelelor pirazolice și acridonice pe **38** **39**, deci *X* = *Y* = *Z* = H) deși provoacă o deplasare a valorilor λ_{max} față de valorile corespunzătoare din antrachinonă (tabela 2, seria *A*, *Z* = H), valoarea λ_{max} este semnificativ mai joasă decît în 1,4-diaminoantrachinonă. Aceasta ar sugera o restrîngere a sistemului conjugat în **39** față de **38**, în care, probabil, inelul *F* pirazolic nu participă decît în mică măsură la conjugare. Intervenția mai puternică a structurii **39***b* (comparativ cu **38***b*) la acești derivați este demonstrată de o scădere puternică a lui $\bar{\nu}_{CO}$-chinonic, de la 1678 cm^{-1} în antrachinonă la 1625 cm^{-1} în **39**. Structura **39***b* trebuie să fie, deci, favorizată prin stabilirea unor legături de hidrogen intramoleculare.

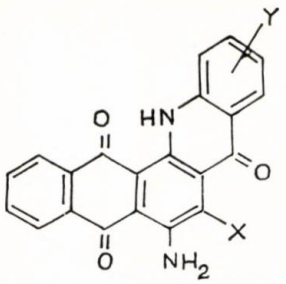


39

Faptul că inelul pirazolic nu este implicat în măsură apreciabilă în conjugarea întregului sistem mai este dovedit și de alte rezultate, și anume:

a. Derivații de nafto [2, 3-*c*] acridan-5, 8, 14-trionă [10] **40** care conțin sistemul 1,4-diaminoantrachinonei pe care a fost grefată acridona absorb la lungimi de

undă cuprinse între 610 și 675 nm, depinzînd de natura substituenților *X* și *Y*:



40

Benzile de infraroșu a grupelor carbonil suferă și ele deplasări la frecvențe mai mici ($\bar{\nu}_{CO}$-chinonic 1618 cm^{-1}, $\bar{\nu}_{CO}$-adriconic 1632 cm^{-1}). Sistemul **40** este astfel comparabil în ceea ce privește repartiția electronilor cu 1,4-diaminoantrachinonic. Deplasarea hipsocromă observată prin grefarea inelului pirazolic în **40** ($X = Y = H$) pentru a da **39** ($X = Y = H$) trebuie să se explice, deci, prin restrîngerea conjugării sistemului.

b. O demonstrație destul de convingătoare a faptului că structurile **39***c* au o pondere mică în rezonanța sistemului a fost adusă prin varierea substituentului *Z* din inelul pirazolic. Ar trebui ca sarcina pozitivă de la azot în **39***c* să fie stabilizată de substituenți donori de electroni (CH_3) și destabilizată de substituenți atrăgători de electroni (RCO). Pozițiile lui λ_{max} ar trebui să varieze într-o serie, în care *X* și *Y* sînt menținuți constant, iar *Z* este variat. În realitate, pentru compușii **39** ($X = Y = H$) din seria *A* (tabela 2), λ_{max}, precum și $\bar{\nu}_{CO}$-chinonic sînt practic constanți, indiferent de modul în care este variat *Z*. Aceasta arată că ponderea structurii **39**c este neglijabilă în repartiția electronilor în coloranții **39**.

Efectele combinate ale substituenților Z și X

Efectele combinate ale substituenților *Z* din inelul pirazolic și *X* din inelul *C* merită o discuție aparte. Se constată că dacă $Z = H$ (capetele fiecărei serii din tabela 2), introducerea unui substituent OCH_3 în poziția 3 provoacă o deplasare batocromă a lui λ_{max}. Astfel, pentru coloranții din seriile *B*, *D*, *H* (tabela 2), conținînd o grupă $X = OCH_3$, apare o bandă cu $\lambda_{max} \geqslant 550$ nm, dacă $Z = H$. Această bandă se datorește, desigur, extinderii sistemului conjugat prin participarea electronilor neparticipanți de la oxigen în conjugare. Introducerea unui substituent *Z*, indiferent de natura acestuia, respingător sau atrăgător de electroni, provoacă în seriile *D* și *H* dispariția acestui maxim.

În seria *B*, maximul de la 595 nm este observabil pentru $Z = H$, CH_3, dar dispare dacă $Z = COCH_3$ sau COC_6H_5. Mai mult, în seria *D* $\bar{\nu}_{CO}$-chinonic crește de la 1610 cm^{-1} pentru $Z = H$ la 1630 cm^{-1} pentru $Z = COC_6H_5$, deși $\bar{\nu}_{CO}$-acridonic rămîne constant. Anularea deplasării batocrome produsă de grupa metoxi de către un substituent *Z*, indiferent de cerințele sale electronice, arată că efectul trebuie să fie de natură sterică. Modelele arată, într-adevăr, că un substituent *Z* poate interfera cu grupa metoxi din poziția 3 și că această interferență este mai mica pentru $Z = CH_3$,dar apreciabilă pentru $Z = COR$ (fig. 1).

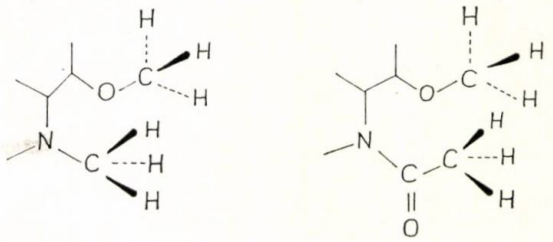
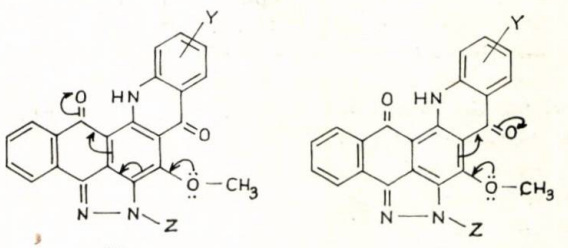


Fig. 1.

Prin aceasta, grupa metoxi este obligată să iasă din planul inelului, conjugarea ei cu restul moleculei fiind astfel inhibată. Un asemenea efect steric, numit de către Ingold [11] efect steric secundar, este astăzi dovedit de numeroase exemple [12].

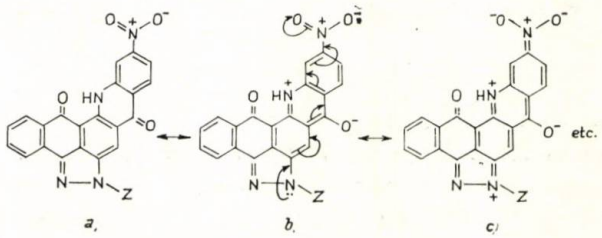
Datele I.R. cuplate cu datele de U.V. arată, în plus. faptul că grupa OCH_3 se conjugă cu grupa CO-chinonică, **41***a*, deși ar fi fost de imaginat și o conjugare cu sistemul acridonic, **41***b*:



41 *a* **41** *b*

Efectele combinate ale substituenților Z și Y

Introducerea unei grupe NO_2 în poziția 7 din inelul *E* (seria *C*) produce o deplasare batocromă slabă pentru $Z = H$, mult mai puternică pentru $Z = CH_3$ și care se anulează pentru substituenții *Z* atrăgători de electroni. Ar părea deci, că în cazul unui substituent puternic atrăgător de electroni, cum este grupa nitro, inelul pirazolic să fie solicitat la rîndul său în conjugare **(42)**.



a, *b*, *c*)

42

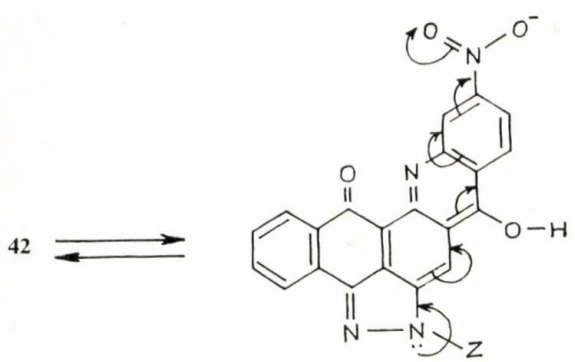
Există, de asemenea, posibilitatea la acești derivați să se stabilească un echilibru tautomer, în forma enolică rezultată, conjugarea atomului de azot pira-

Tabela 2

MAXIME DE ABSORBȚIE ÎN VIZIBIL λ_{max}^{DMF} [nm] și frecvențe $\bar{\nu}_{CO}$ [cm^{-1}]

Seria \ Z	H			CH_3			$COCH_3$			COC_6H_5		
	λ [nm]	$\bar{\nu}_{CO}$ chinonă [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{CO}$ acridonă [cm^{-1}]	λ [nm]	$\bar{\nu}_{CO}$ chinonă [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{CO}$ acridonă [cm^{-1}]	λ [nm]	$\bar{\nu}_{CO}$ chinonă [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{CO}$ acridonă [cm^{-1}]	λ [nm]	$\bar{\nu}_{CO}$ chinonă [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_{CO}$ acridonă [cm^{-1}]
A	397 504	1625	1685	398 506	1625	1675	397 503	1620	1660	397 502	1625	1661
B	500 595	1611	1670	500 595	1611	1670	502	1611	1670	505	1611	1660
C	518	1615	1660	520 540	1640	1660	500	1610	1680	500	1610	1660
D	480 595	1610	1675	490	1610	1675	495	1620	1675	508	1630	1675
E	510	1620	1660	545	1615	1660	500	1610	1660	495	1615	1665
F	510	1618	1660	515	1620	1660	502	1615	1660	500	1615	1662
G	508 627 790	1640	1675	512 730 827	1640	1672	508 742 795	1640	1670	507 734 800	1640	1674
H	548 775	1620	1680	490 785	1630	1680	505 775	1630	1680	505 745	1620	1680
I	516	1620	1660	520	1615	1675	500	1615	1665	505	1620	1665

zolic cu grupa nitro din poziția 7 fiind, probabil, mai eficace decît în **42**:



43

Datele de care dispunem nu au permis demonstrarea echilibrului de mai sus. O oarecare indicație pentru existența unui derivat de tip **43** rezultă totuși din compararea seriei *B* cu *D*. Așa cum s-a arătat efectul steric secundar al grupei *Z* se manifestă în seria *D*, chiar pentru grupa CH_3, în timp ce în seria *B* efectul apare numai la grupele mai voluminoase R—CO. Admițînd însă un echilibru de tip (2), se vede că există posibilitatea stabilirii unei legături de hidrogen între grupa OH enolică și oxigenul din grupa metoxi. Stabilirea unei asemenea legături de hidrogen obligă grupa metil în OCH_3 să se apropie de substituentul *Z* (fig. 2), astfel încît efectul acestuia va fi observat și pentru grupa $Z = CH_3$:

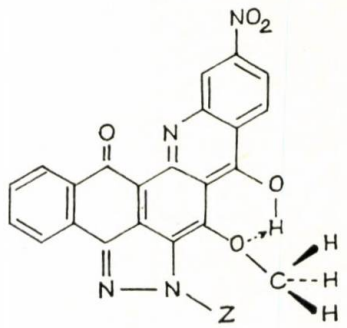


Fig. 2.

Inelul pirazolic pare a fi implicat în conjugare și în seriile *E* și *I*, conținînd un atom de brom în poziția 6. Deși atomul de halogen are și un efect $+E$, acesta este cuplat cu un efect $-I$ puternic și care se va resimți la atomul de azot acridonic. Sărăcirea în electroni a acestui atom va solicita, la rîndul său, atomul de azot pirazolic. Această interpretare pare a fi susținută de variația efectului batocrom observat, proporțională cu valorile σ-Hammett [12, p. 99 și 111; 13]; pentru cele trei puncte ($Y = H$, m-NO_2 și p-Br), verificîndu-se o relație:

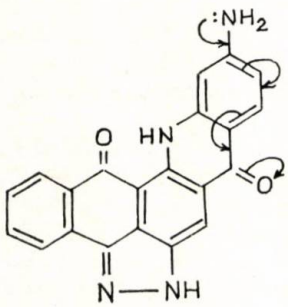
$$\log \lambda = \rho\sigma \qquad (3)$$

în care $\rho = 0{,}025$. Valoarea mică a lui ρ nu este surprinzătoare, ținînd seama de faptul că efectul substituentului se transmite în inelul pirazolic, destul de depărtat de grupa *Y*. În ciuda numărului redus de

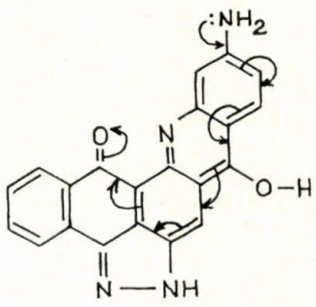
puncte de care am dispus în verificarea relației (3), aceasta creează convingerea că inelul pirazolic poate fi implicat în conjugarea sistemului din **39** prin plasarea potrivită a unor substituenți atrăgători de electroni. Aceștia pot fi situați nu numai în inelul *E*, ci chiar în poziția 3 din inelul *C*, așa cum o demonstrează seriile *F* și *I* (grupa $CONH_2$).

Efectul grupei amino

Grupa NH_2 din poziția 7 a inelului *E* produce deplasarea batocromă cea mai puternică în seria de coloranți studiată (seriile *G* și *H*). Această deplasare este explicată prin eficacitatea conjugării grupei amino, fie cu grupa carbonil din sistemul acridonic **44**, fie cu grupa carbonil din sistemul antrachinonic, **45**:



44



45

Creșterea posibilității de conjugare determină apariția unui $\lambda_{max} > 700$ nm, indiferent de natura grupelor *Z* (inelul pirazolic nu este implicat) ori de absența sau prezența grupei OCH_3 în poziția 3 *a* restului antrachinonic (efectul $+E$ al unei grupe NH_2 fiind mai puternic decît al unei grupe OCH_3).

Concluzii

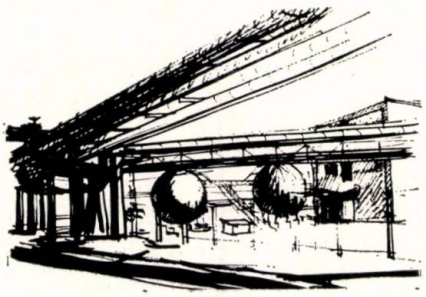
Studierea spectrelor electronice (vizibil) și vibraționale (I.R). a permis stabilirea modificărilor aduse în repartiția electronilor din 1,4-diaminoantrachinonă prin grefarea pe aceasta a sistemului acridonic și pirazolic.

S-a arătat că în absența unor substituenți atrăgători de electroni în nucleele *C* și *E* din sistem (formula **39** pentru numerotarea inelelor), inelul pirazolic participă în măsură neglijabilă în rezonanța întregului sistem. Intervenția în conjugarea sistemului a inelului pirazolic intervine însă la acei coloranți care conțin grupele 7-NO_2, 6-Br sau 3-$CONH_2$. Efectul acestor grupe pare a fi inductiv în esență.

Efectele batocrome semnificative au substituenții 3-OCH_3 și 7-NH_2, efectul acesteia din urmă întrecînd cu mult efectul grupei metoxi. Pentru seriile de coloranți, conținînd grupa metoxi în poziția 3, prin introducerea de substituenți *Z* în poziția 2 s-a putut pune în evidență intervenția unui efect steric secundar.

Bibliografie

1. Sanielevici, H., Zugrăvescu, I. și Urseanu, F., Patent România 54972, 1971.
2. Urseanu, F. și Zugrăvescu, I., Rev. Roumaine Chim. **18**, nr. 7, 1973, p. 1 211.
3. Bredereck, K., Banzhof, L. și Koch, E., Ber. dtsch. chem. Ges., **105**, 1972, p. 372.
4. Flett, M. St., J. Chem. Soc., 1948, p. 1 441.
5. Pogany, I. și Banciu, M., Metode fizice în chimia organică, Ed. științifică, București, 1972, p. 131, 172.
6. Avram, M. și Mateescu, G., Spectroscopia în infraroșu, Ed. tehnică, București, 1966, p. 402, 427.
7. Meyer, R. și Fischer, O., Ber. dtsch. chem. Ges., **46**, 1913, p. 85.
8. Meyer, F., Chemie der Organischen Farbstoffe, Springer Verlag, Berlin, 1934, p. 162.
9. Fierz-David, H. E., Künstliche Organische Farbstoffe, Berlin, 1924.
10. Urseanu, F., Drăghici, C., Vintilă, R. și Sliam, E. Rev. Roumaine Chim., **18**, nr. 6, 1973. p. 1019
11. Ingold, C. K., Structure and mechanism in Organic chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953, p. 60.
12. Badea, F., Mecanisme de reacție în chimia organică, Ed. științifică, ediția a II-a, București, 1973, p. 311.
13. Leffler, J. E. și Grunwald, E., Rates and Equilibria of Organic reactions, John Wiley, New York, 1963, p. 173.



C. A. Cociaşu

ANILINA DIN FENOL

Anilina, prin multiplele sale utilizări la obţinerea unor intermediari şi produse finite, a devenit o materie primă importantă, a cărei pondere creşte din an în an.

Principalele procedee de fabricare industrială a anilinei sînt:

- reducerea nitrobenzenului cu pilitură de fontă, în prezenţa electroliţilor, de exemplu clorură feroasă;
- reducerea catalitică a nitrobenzenului; într-o variantă a acestei metode se utilizează un catalizator format din carbonat de cupru şi silicat de sodiu depus pe piatră ponce, redus cu hidrogen [1, 2] sau printr-o metodă perfecţionată cu cupru Raney preparat în situ dintr-un aliaj cupru-aluminiu. Se lucrează la temperatura de 250—260°C în faza de vapori, reducerea făcîndu-se cu gaz de sinteză de la fabricarea amoniacului [3].
- Amonoliza clorbenzenului cu soluţie de amoniac în prezenţă de oxid cupros la temperatura de 200-230°C şi o presiune de 70at în prezenţă de oxid cupros drept catalizator.

Amonoliza fenolului

Primul patent privind obţinerea anilinei prin amonoliza fenolului cu amoniac aparţine lui Imperial Chemical Industries, din anul 1930 [4]. După acest patent, amonoliza are loc sub presiune, în prezenţa unor catalizatori, cum ar fi clorurile de fier şi zinc, hidroxizii de fier şi aluminiu şi amoniacaţii. Din reacţie rezultă cantităţi mici de difenilamină.

După un alt brevet [5], se poate obţine anilină prin amonoliza fenolului la temperatura de 350°C şi presiunea de 200 at. timp de 8 ore, într-o autoclavă de oţel. Din 100 kg fenol, 0,75 kg clorură de amoniu şi 35,5 kg amoniac soluţie se obţin 60 kg anilină, 10 kg difenilamină şi 25 kg fenol nereacţionat care se recirculă.

Într-o altă variantă [6] fenolul şi amoniacul se trec peste un catalizator format din alumină la temperatura de 450—480°C şi presiunea de 10 at.

Pentru această reacţie s-au propus drept catalizatori şi oxizii de wolfram, vanadiu, molibden şi toriu [6, 7].

Deşi, procedeul de obţinere a anilinei din fenol şi amoniac este cunoscut de foarte mult timp, după cum reiese de mai sus, el nu a putut fi transpus la scară industrială decît în ultimii ani, după ce s-au rezolvat problemele legate de obţinerea materiilor prime la preţuri competitive, îmbunătăţirea randamentelor, coroziune, catalizatori selectivi, puritatea produsului finit, reducerea la maximum a poluării etc.

Prioritatea în rezolvarea acestor probleme i-a revenit firmei Halcon International Inc. Temperatura de lucru este cuprinsă între 300—600°C, la presiuni mai mari de 10 at. şi la un raport molar amoniac: fenol de 0,5 : 1—40 : 1.

Se preferă o temperatură cuprinsă între 350—450°C, presiunile de 10—30 at. şi un exces de amoniac cuprins între 5 : 1—20 : 1. Se lucrează cu un exces de amoniac pentru a împiedica formarea difenilaminei, produs secundar, care, raportat la anilină, nu trebuie să depăşească 1—2% molar, ceea ce corespunde condiţiei de echilibru şi asigură o conversie ridicată.

Reacţia principală de amonoliză a fenolului este:

$$C_6H_5—OH + NH_3 \rightleftarrows C_6H_5—NH_2 + H_2O$$
$$\Delta H^\circ_{298} = -2{,}4 \text{ kcal/mol}$$

Reacţiile secundare duc la formarea de difenilamină, azot şi hidrogen, prin descompunerea amoniacului:

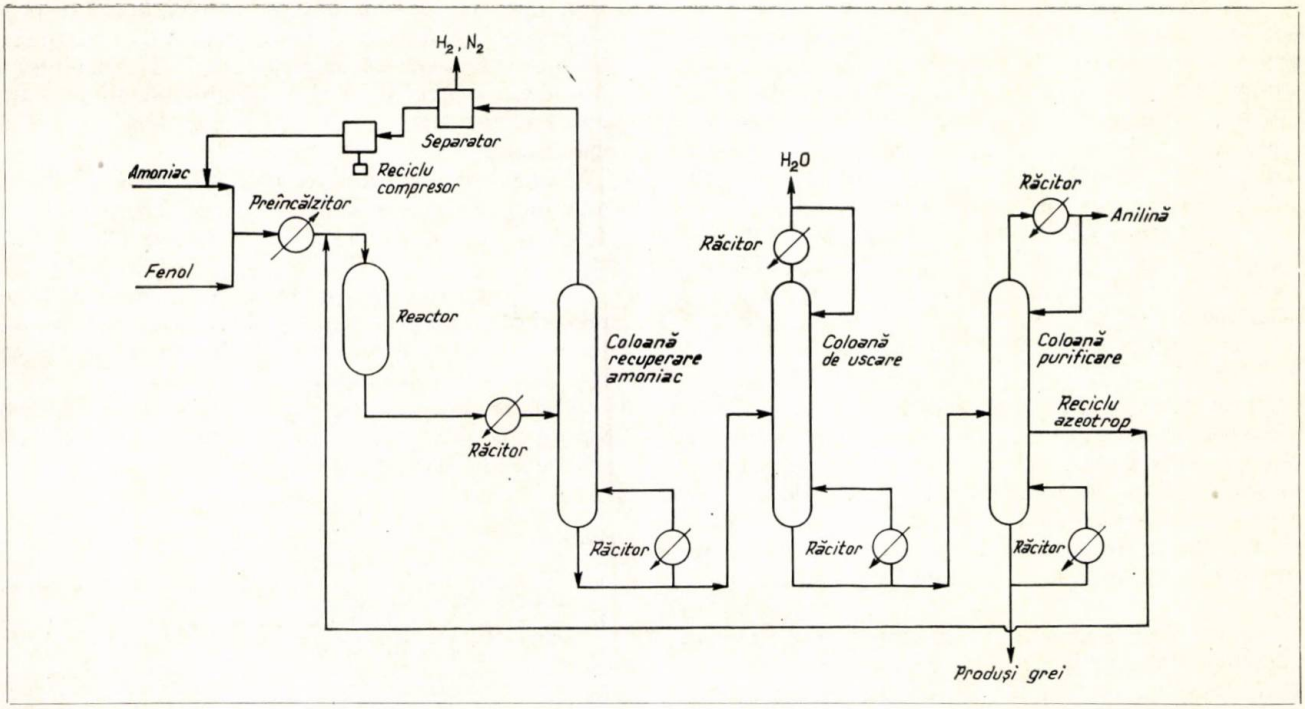
$$C_6H_5 — OH + C_6H_5—NH_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_2\ NH + H_2O$$
$$2C_6H_5—NH_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_2\ NH + NH_3$$
$$_2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$$

Între amoniac, anilină şi difenilamină există un echilibru. Reacţiile secundare sînt endoterme şi depind de raportul dintre fenol şi amoniac.

Cantitatea mică de căldură exotermă permite utilizarea unui reactor tubular de tip adiabatic, cu catalizator în pat fix, fără răcire internă, proiectat special în acest scop [8]. Disocierea amoniacului în azot şi hidrogen limitează temperatura maximă eficientă care există, practic, în reactor.

Se utilizează catalizatori tip Lewis, ţinîndu-se seama de aciditate, suprafaţă, conţinutul limitat de metale alcaline şi reactivitatea acestora, pentru a se realiza o conversie completă la un timp scurt de staţionare a reactanţilor în reactor. În acest scop, Halcon International Inc. a studiat alumine obţinute din geluri precipitate cu un conţinut mai mic de 1% metale alcaline, cu suprafeţe mai mari de 150 m^2/g, silico-alumine cu un conţinut de 35—55% gr alumină cu o suprafaţă de peste 100 m^2/g. Se pare că cei mai reactivi catalizatori sînt de tip silico-alumină, zirconiu-alumină, titan-alumină, acid fosforic şi oxid de wolfram.

Purificarea, faza cea mai critică a procedeului care a şi fost rezolvată, a ridicat probleme, deoarece fenolul şi anilina au curbe aproape identice pentru



presiunea vaporilor. Totuşi, amestecurile de anilină şi fenol nu sînt ideale, aşa cum dovedeşte formarea azeotropului cu punct de fierbere maxim. La presiunea atmosferică, acesta fierbe la temperatura de 186°C şi conţine 42% fenol. Operîndu-se la presiuni sub 600 mm se realizează o separare eficientă, cînd compoziţia alimentării coloanei de separare este mai bogată în anilină decît în fenol, lucru care se realizează cu catalizatorii realizaţi în Halcon International Inc. Pentru purificare se foloseşte o singură coloană.

Schema tehnologică adoptată se prezintă în figura 1 [8, 9]. Materiile prime formate din fenol şi amoniac, după vaporizare printr-un preîncălzitor, trec peste catalizatorul din reactor. Gazele rezultate după ieşirea din reactor, după ce sînt răcite cu ajutorul unui răcitor, ajung în prima coloană, pentru recuperarea amoniacului. Această coloană foloseşte ca distilare primară pentru îndepărtarea anilinei, a apei şi a micilor cantităţi de difenilamină din produsul de blaz. Amoniacul este eliminat pe la vîrful coloanei, trece printr-un separator, unde se separă de azotul şi hidrogenul rezultat din descompunerea unei părţi din amoniac. Amoniacul purificat este comprimat şi, după ce se uneşte cu materia primă proaspătă, se trimite în circuit.

Produsul de blaz din prima coloană se trece în a doua coloană de uscare, unde apa separată se elimină pe la partea superioară. Anilina din blaz se trimite în coloana a treia de purificare, unde se separă, ca produs de vîrf. Din cîteva talere de la baza coloanei se scot cantităţi mici de azeotrop, care se recirculă în reactor. Produsul de blaz conţine difenilamină. Anilina obţinută are o puritate avansată, care o face aptă pentru cele mai exigente utilizări.

Considerente economice

Începînd din ultimii ani, anilina a devenit o substanţă organică de bază. Astfel, din anul 1965 ritmul anual de creştere a producţiei de anilină s-a ridicat la 15—20% şi se aşteaptă ca acest ritm să se menţină şi în anii următori [8]. Aceste ritmuri de creştere se datoresc, în special, avîntului luat de producţia spumelor poliuretanice. Numai în S.U.A. se consumă, în acest scop circa 45% din anilina produsă. În anul 1969 se estima că din întreaga producţie de anilină pe plan mondial se consumă circa 17% pentru obţinerea izocianaţilor pentru spume poliuretanice, 51% auxiliari pentru cauciuc, 10% coloranţi, 9% alţi produşi (parfumuri, stabilizatori pentru explozivi etc.), 8% chimicale fotografice (hidrochinonă), 5% medicamente de uz uman şi veterinar [10].

Procedeul de obţinere a anilinei prin reducerea nitrobenzenului cu pilitură de fontă şi electrolit este pe cale de dispariţie, datorită operaţiilor greoaie, deşeurilor şi calităţii produsului. Utilizarea nămolului de oxizi de fier obţinut după antrenarea anilinei pune probleme diferite. Acest nămol se poate transforma în pigmenţi de nuanţe diferite de la negru, brun, roşu-brun, galben-ocru [11].

Pentru obţinerea unei tone de anilină prin acest procedeu se utilizează circa 1,2—1,36 t nitrobenzen, circa 0,110—0,125 t soluţie de acid clorhidric 30—33% şi 1,6 t şpan de fier [1, 11, 12]. Randamentul de anilină este de circa 97%, raportat la nitrobenzen.

În cazul procedeului catalitic de obţinere a anilinei din nitrobenzen, consumurile specifice pe tonă de produs sînt de 1,36 t nitrobenzen şi 0,526 t gaz de sinteză, la un randament de 98% [3] sau 1,35 t nitrobenzen şi 0,65 t hidrogen [11].

Procedeul catalitic de obţinere a anilinei este deosebit de rentabil, cînd se dispune de o sursă de hidrogen ieftin de la alte tehnologii, ca, de exemplu gaz de sinteză de la fabricarea amoniacului, hidrogenări, dehidrogenări, gaze de cracare, electroliza clorurilor alcaline etc. Se va lucra cu gaze purificate de sulf, pentru a nu se otrăvi catalizatorul de cupru.

Obținerea anilinei prin amonoliza clorbenzenului este rentabilă, prin faptul că nu utilizează nitrobenzen obținut prin nitrarea benzenului cu acid azotic mai scump decît amoniacul utilizat la amonoliză. În schimb, randamentul este de circa 90%, datorită faptului că se formează produse secundare ca 4—6% fenol, 1—2% difenilamină, ceea ce implică probleme de separare pentru obținerea unui produs pur.

Halcon International Inc., licențiator Scientific Design, în urma rezultatelor obținute, de fabricare a anilinei prin amonoliza fenolului, a realizat prima instalație industrială de 20 000 t/an, pusă în funcțiune în anul 1970 de Mitsui Petrochemical Industries Ltd la Chiba — Japonia și, la care, după cum se afirmă, costurile de investiții sînt mult mai mici decît în metodele convenționale ce utilizează nitrobenzen sau clorbenzen la aceeași capacitate [8, 10, 12, 13]. Consumurile specifice pe tona de anilină sînt de 1,035 t fenol și 0,185 t amoniac [8, 13]. În acest procedeu problemele de tratarea deșeurilor și apelor reziduale sînt mici, în comparație cu procedeele convenționale [8].

Din datele publicate în literatură, care au un caracter publicitar și din lipsa unei informări tehnice mai detaliate, ce ar putea prezenta o soluție mai reală a investițiilor pentru o instalație de anilină din fenol, nu se poate trage o concluzie reală asupra economicității. Se știe că economicitatea și rentabilitatea unui procedeu depinde de mai mulți factori, și anume: mărimea instalației ,costurile materiei prime și auxiliare, salariile, amplasamentul căilor de comunicație, amortismentul etc. fiind în funcție de condițiile locale.

Asupra prețului de cost a anilinei obținute prin amonoliza fenolului s-au făcut mai multe speculații, în ciuda afirmației că ar reprezenta cel mai rentabil procedeu. Astfel, în S.U.A. prețul diferențial între fenol și nitrobenzen face ca procedeul să apară neavantajos [10].

Utilizarea fenolului este tentantă, dacă se obține la un preț de cost competitiv, de exemplu prin oxidarea ciclohexanului după procedeul Scientific Design [12, 14].

Totuși, cu toate afirmațiile făcute asupra costului anilinei obținute prin amonoliza fenolului, prin procedeul de reducere catalitică a nitrobenzenului se obține încă un produs cu un preț convenabil.

O concluzie justă nu se poate trage decît printr-o comparație între capacitățile existente și modul de exploatare a instalațiilor.

Bibliografie

1. Winnacker, K. și Weingaertner, E. Tehnologie chimică organică, **3**, Ed. tehnică, 1953, p. 73.
2. Vorojțov, N. N. Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților, (trad. din limba rusă), Ed. tehnică, 1954, p. 714.
3. * * * Brevete R.S.R. 49135, 1967; 50.358, 1968, M.I.Ch.
4. * * * Brevet Anglia 355.715, 1930, Imperial Chemical Industries.
5. * * * Brevet Anglia 619.877, 1966, Anglo-Iranian Oil Comp. Ltd.
6. Kirk, R. E. și Othmer, D. E. Encyclopedia of Chemical Technology, **1**, 1952, p. 918.
7. * * * Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, **3**, 1953, p. 649
8. Becker, M. și Russel. J. Chemical Engineering, 2 apr. 1973, p. 42.
9. * * * Hydrocarbon Processing **50**, nr. 11, 1971, p. 132.
10. * * * Chemical and Engineering News, **47**, nr. 14, 31 mart. 1969, p. 44.
11. Sanielevici, H. Tehnologia coloranților și intermediarilor, partea 1, Litografia Ministerului Învățămîntului, București, 1956, p. 153.
12. Fait, W. Z., Kayes, D. B. și Clark, R. L. Industrial Chemicals, New York.
13. * * * European Chemical News, 21 mart. 1969, p. 22.
14. * * * Chemische Industrie **23**, nr. 8, 1971, p. 533.
15. * * * Oil, Paint and Drug Reporter, 17 mart. 1969, p. 5, 32.

Cornelia Leonte, Livia Ifrim, C. Calistru, St. Ritter şi I. Niţu

Cercetarea procesului de caustificare cu var provenit din descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat

În industria sodei amoniacale se foloseşte încă, pentru obţinerea hidroxidului de sodiu, procesul de caustificare a soluţiilor de carbonat de sodiu cu var [1]. Într-o serie de lucrări anterioare s-a cercetat procesul de caustificare cu var provenit din piatra de var [2, 3, 4]. În lucrarea de faţă, se urmăreşte cercetarea procesului de caustificare a soluţiilor de carbonat de sodiu cu var provenit prin descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat, în vederea stabilirii condiţiilor de valorificare a acestuia. În acelaşi timp, prin completarea datelor asupra teoriei procesului de caustificare pe baza noilor date experimentale, se urmăreşte precizarea, în special, a mecanismului macrocinetic al procesului.

Teoria procesului de caustificare

În literatura actuală, există date suficiente privind descrierea echilibrului procesului de caustificare [5, 6, 7, 8].

Datele cinetice sînt insuficiente pentru clarificarea mecanismului macrocinetic, pentru modelarea şi deci, pentru descrierea cantitativă a procesului [1, 2, 4, 9, 10]. Din această cauză, datele experimentale noi trebuie folosite şi pentru completarea teoriei procesului.

Procesul de caustificare a soluţiilor de carbonat de sodiu cu var poate fi considerat ca fiind alcătuit din două procese unitare consecutive: procesul obţinerii hidroxidului de calciu şi procesul de caustificare propriu-zis. Mecanismele macrocinetice ale acestor două procese sînt puţin cunoscute.

Procesul de obţinere a hidroxidului de calciu poate fi redat prin intermediul următoarei ecuaţii caracteristice:

$$[CaO+A_1'']_s + [H_2O+A_2'']_l \rightarrow [Ca(OH)_2+A_1'']_s + [Ca(OH)_2+H_2O+A_2'']_l \quad (1)$$

În cadrul acestei ecuaţii, există două posibilităţi asupra trecerii reactanţilor din faza în care se găsesc în cealaltă fază. Se poate presupune că au loc două procese elementare de transformare, şi anume:

$$H_2O_{[\,]_l} \rightleftarrows H_2O_{[\,]_{ads.}} \quad (2)$$

$$CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 \quad (3)$$

Mecanismul macrocinetic al procesului care ar aparţine tipului adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni [11] poate fi redat, în acest caz, prin intermediul schemei din figura 1.

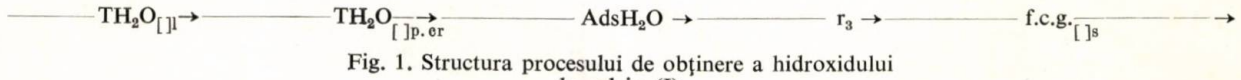


Fig. 1. Structura procesului de obţinere a hidroxidului de calciu (I).

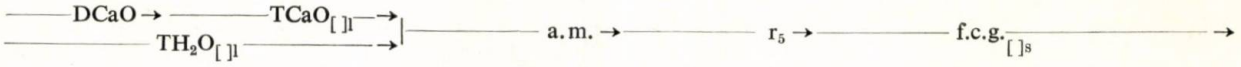


Fig. 2. Structura procesului de obţinere a hidroxidului de calciu (II).

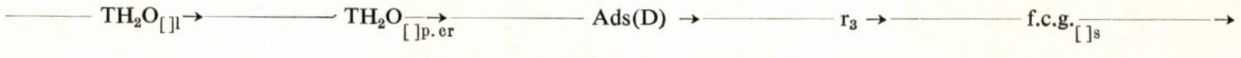


Fig. 3. Structura simplificată a procesului de obţinere a $Ca(OH)_2$.

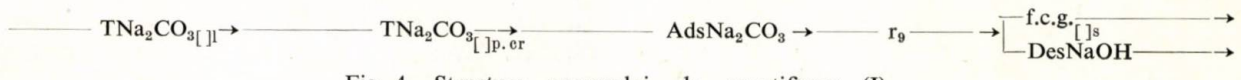


Fig. 4. Structura procesului de caustificare (I).

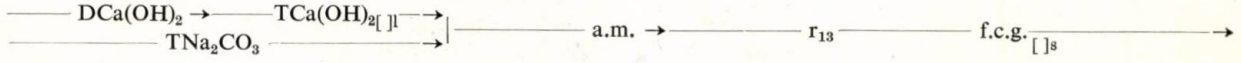


Fig. 5. Structura procesului de caustificare (II).

Aceasta înseamnă că, după contactul dintre granula de var şi faza lichidă, are loc transferul apei prin faza lichidă, apoi prin porii granulei şi crusta de hidroxid de calciu, care se formează, adsorbţia, reacţia în stratul de adsorbţie, precum şi formarea şi creşterea germenilor de hidroxid de calciu pe suprafaţa sîmburelui nereacţionat de oxid de calciu.

Se poate însă presupune existenţa şi a altor procese de transformare:

$$CaO\,[\,]_s \rightleftarrows CaO\,[\,]_l \qquad (4)$$

$$CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2 \qquad (5)$$

$$Ca(OH)_2\,[\,]_l \rightleftarrows Ca(OH)_2\,[\,]_s \qquad (6)$$

De această dată mecanismul macrocinetic al procesului, care ar aparţine tipului dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni [11], se va putea reda prin schema din figura 2.

În acest caz, după contactul fazelor reactant, are loc dizolvarea oxidului de calciu, transferul acestuia în interiorul fazei lichide, formarea unui amestec molecular al reactanţilor în volum şi în final, reacţia de hidratare cu formarea germenilor de hidroxid de calciu în volumul fazei lichide.

În cazul în care viteza reacţiei (5) este mai mare decît viteza de dizolvare a oxidului de calciu, reacţia va avea loc pe suprafaţa granulei de oxid de calciu, iar cristalele de hidroxid pot forma, dacă condiţiile o permit, crustă pe sîmburele nereacţionat de oxid de calciu. Se poate astfel simplifica mecanismul macrocinetic al procesului, schemele de structură din figurile 1 şi 2 putînd fi reduse la schema din figura 3.

Ca urmare, într-o primă aproximaţie, procesul formării hidroxidului de calciu poate fi redus la transferul apei prin faza lichidă, transferul apei prin crustă şi pori şi procesul global de transformare care este alcătuit din adsorbţia apei sau dizolvarea oxidului de calciu, reacţia şi formarea şi creşterea de germeni pe suprafaţa sîmburelui de oxid de calciu nereacţionat.

V. S. Ramachandran, care cercetează hidratarea oxidului de calciu, stabileşte că mecanismul corespunzător adsorbţiei apei este specific hidratării cu vapori de apă, iar cel corespunzător dizolvării oxidului de calciu este specific hidratării cu apă lichidă [12].

Procesul de caustificare propriu-zis poate fi reprezentat prin următoarea ecuaţie caracteristică:

$$[Ca(OH)_2 + A_1'']_s + [Na_2CO_3 + H_2O]_l \rightarrow \rightarrow [NaOH + Na_2CO_3 + H_2O]_l + [CaCO_3 + A_1'']_s \qquad [7]$$

Acest proces se poate desfăşura, ca şi cel de hidratare a oxidului de calciu, după două tipuri: adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni sau dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni. La desfăşurarea procesului de caustificare ca tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni, mecanismul macrocinetic se va reprezenta prin schema din figura 4.

Procesele elementare implicate în acest caz sînt:

$$Na_2CO_3\,[\,]_l \rightleftarrows Na_2CO_3[\,]_{ads.} \qquad (8)$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2\,NaOH + CaCO_3 \qquad (9)$$

$$NaOH_{ads} \rightleftarrows NaOH\,[\,]_l \qquad (10)$$

$$CaCO_3\,[\,]_{s_1} \rightleftarrows CaCO_3\,[\,]_{s_2} \qquad (11)$$

Dacă procesul se desfăşoară ca tip dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni, mecanismul macrocinetic poate fi redat prin schema din figura 5.

Procesele elementare implicate de această dată sînt:

$$Ca(OH)_2[\,]_S \rightleftarrows Ca(OH)_2\,[\,]_l \qquad (12)$$

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + CaCO_3 \qquad (13)$$

Germenii de carbonat de calciu se formează în faza lichidă şi nu formează crustă. Dacă viteza reacţiei (13) este mai mare decît viteza de dizolvare (12), reacţia şi formarea germenilor de fază solidă pot avea loc la suprafaţa sîmburelui de hidroxid de calciu nereacţionat, cu formare de crustă. Şi de această dată se poate efectua o simplificare, mecanismul macrocinetic fiind considerat ca format din procesul de transfer a carbonatului de sodiu prin faza lichidă, transferul acestuia prin crustă şi procesul global de transformare.

Cercetarea experimentală

După cum s-a menţionat anterior, cercetarea experimentală întreprinsă în cadrul lucrării de faţă îşi propune stabilirea condiţiilor de realizare a procesului de caustificare cu var rezultat din descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat şi prelucrarea datelor experimentale pentru elucidarea unor aspecte privind mecanismul macrocinetic de desfăşurare a procesului. În efectuarea cercetărilor experimentale, fazele reactant utilizate au fost: soluţia de carbonat de sodiu cu o concentraţie de aproximativ 14% Na_2CO_3 şi var rezultat prin descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat, obţinut în secţia de caustificare a unei uzine de produse sodice. Raportul dintre fazele reactant s-a stabilit pe baza conţinutului în oxid de calciu caustificabil, determinat în probe prealabile şi a fost de 0,676 g var/1 g carbonat de sodiu. Procesul de descompunere termică a carbonatului de calciu precipitat s-a efectuat în laborator, în condiţii de temperatură şi durată de calcinare riguros controlate. Întrucît prin determinările de activitate efectuate preliminar a rezultat că activitatea maximă a oxidului de calciu se obţine pentru temperatura de 1100°C şi durata de calcinare de 2 ore, în efectuarea experienţelor de caustificare s-a utilizat numai varul obţinut în astfel de condiţii. Determinările experimentale s-au efectuat în instalaţia prezentată în figura 6 [13]. Instalaţia este alcătuită din reactorul de caustificare (1) introdus într-un termostat, sistemul de agitare a masei de reacţie (2, 3) şi sistemul de preluare a probelor de suspensie şi de separare a celor două faze rezultate în reacţie. Reactorul experimental de formă cilindrică, cu fund plat, este confecţionat din metal protejat împotriva coroziunii prin emailare. Agitatorul este confecţionat din sticlă sub forma unei palete drepte. Turaţia de lucru a agitatorului s-a stabilit prin determinări preliminare la valoarea de aproximativ 700 ture/min, în aşa fel, încît să se realizeze o amestecare uniformă a masei de reacţie şi starea de suspensie completă. Evoluţia transformărilor din masa de reacţie a fost urmărită continuu, prin luarea de probe de suspensie din care s-a separat prin filtrare cantitativă la vid, faza lichidă. Pentru determinarea

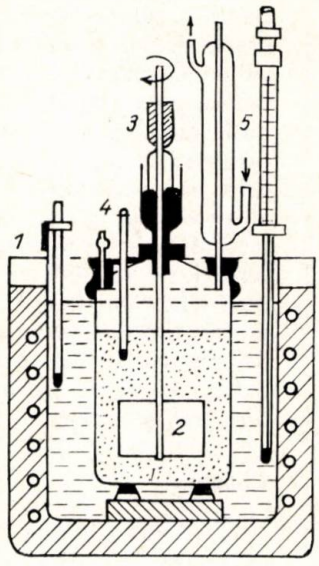


Fig. 6. Schema instalației experimentale.

mărimilor necesare calculului gradului de transformare a carbonatului de sodiu, în soluție s-a determinat conținutul în carbonat și hidroxid de sodiu.

Principalul parametru a cărui influență s-a urmărit în seria de experiențe prezentate în continuare a fost temperatura. Menținînd aceeași compoziție a soluției de carbonat de sodiu, aceleași condiții hidrodinamice și aceleași caracteristici pentru var, experiențele de caustificare s-au realizat la temperaturile de 40, 60, 80 și 100°C.

Întrucît procesul de caustificare trebuie cercetat în strînsă dependență cu procesul de sedimentare a particulelor de carbonat de calciu rezultate din reacție, acest aspect a fost urmărit, de asemenea, prin determinarea experimentală a valorii vitezei de sedimentare a suspensiei finale. Sedimentarea s-a efectuat, pentru toate probele de caustificare, în termostat de aer la temperatura de 85°C. Rezultatele experimentale au fost finalizate sub forma curbelor cinetice de caustificare prezentate în figura 7 și a curbelor vitezelor de sedimentare a suspensiilor, prezentate în figura 8.

Interpretarea rezultatelor experimentale

Pentru interpretarea datelor experimentale s-au cercetat curbele cinetice referitoare la viteza procesului de caustificare și la viteza de sedimentare și s-au comparat curbele cinetice obținute la caustificarea cu var provenit din carbonatul de calciu precipitat cu acelea obținute cu var provenit din piatra de var. Prin prelucrarea acestor date, s-au trasat curbe pe diagramele $d\eta/d\tau - \tau$ și $\lg \frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$

Curbele cinetice din figura 7 arată că la realizarea procesului de caustificare a soluțiilor de carbonat de sodiu cu var rezultat prin descompunerea termică a carbonatului de calciu precipitat, se pot obține valori ridicate ale gradului de transformare a carbonatului de sodiu, în întregime satisfăcătoare pentru industrie. Aceste date arată că precipitatul de carbonat rezultat în procesul de caustificare poate fi valorificat prin descompunerea termică și varul astfel obținut poate fi reutilizat în procesul de caustificare.

În figura 9 sînt reprezentate, pentru comparație, curbele cinetice obținute la caustificarea cu var provenit din piatra de var și din carbonatul de calciu precipitat.

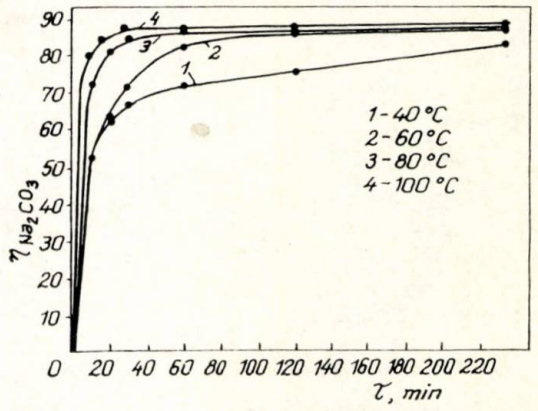


Fig.7. Curbe cinetice grad de caustificare (η Na_2CO_3 %) — durată (τ, min.) pentru temperatura de 40, 60, 80 și 100°C.

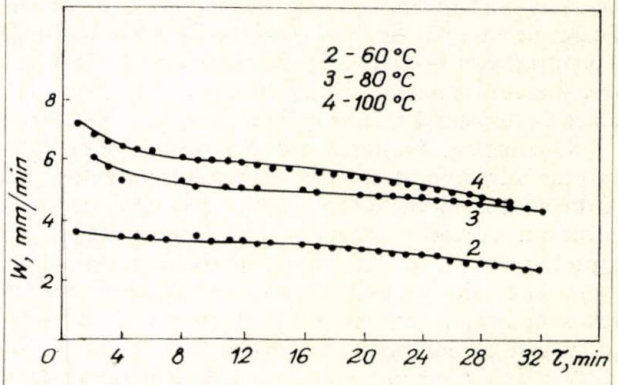


Fig. 8. Curbele vitezelor de sedimentare.

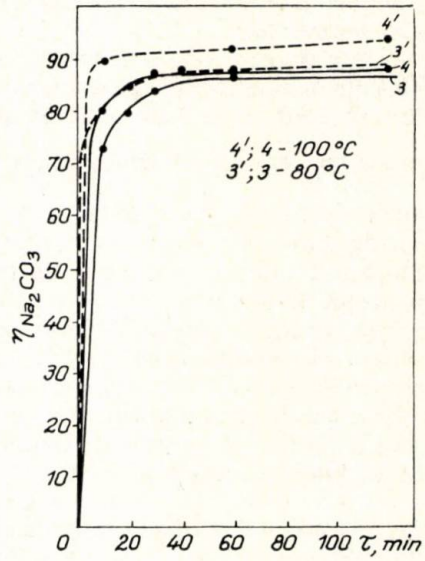


Fig. 9. Curbe cinetice comparative:
— var provenit din $CaCO_3$ p.p.;
--- var provenit din piatră de var.

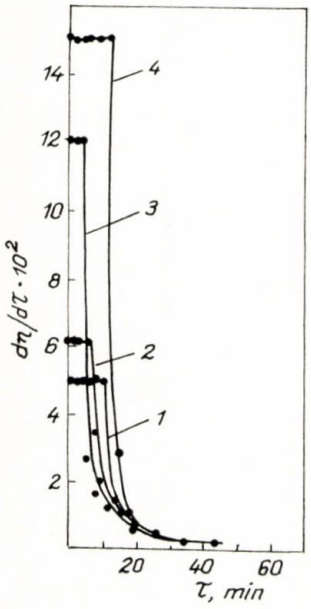


Fig. 10. Diagrama $d\eta/d\tau - \tau$

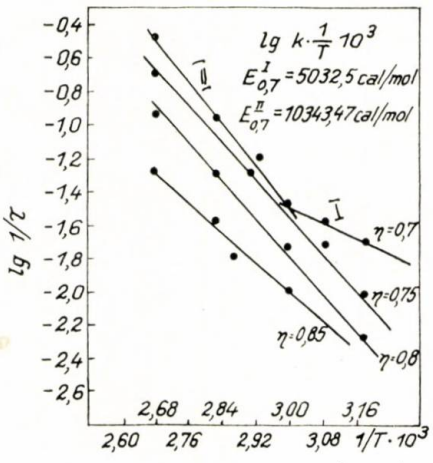


Fig. 11. Diagrama $\lg \frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$

Din figură se constată că la folosirea varului provenit din carbonat de calciu precipitat, viteza de caustificare este numai cu puţin mai mică decît în cazul caustificării cu var provenit din piatra de var. Diferenţele sînt neînsemnate, mai ales la temperaturi ridicate, adică în domeniul temperaturilor folosite în industrie.

Se constată, de asemenea, că procesul de caustificare cu var obţinut atît din carbonatul de calciu, cît şi din piatra de var este puternic influenţat de temperatură. Această concluzie este accentuată şi de faptul, observat la examinarea curbelor cinetice din figura 8, că viteza de sedimentare se măreşte la creşterea temperaturii de realizare a procesului de caustificare. Din curbele cinetice directe (fig. 7), cît şi din curbele $d\eta/d\tau - \tau$ prezentate în figura 10, se constată că influenţa temperaturii este pronunţată în etapa iniţială, în timp ce în etapa finală procesul este puţin influenţat de temperatură.

Datele cinetice primare s-au prelucrat, în vederea stabilirii influenţei temperaturii asupra vitezei globale a procesului. În acest scop, s-au construit pe baza metodei secţiunilor orizontale 3, diagramele $\lg \frac{1}{\tau} - \frac{1}{T}$ pentru gradele de transformare de 0,70; 0,75; 0,80 şi 0,85. Din diagrama prezentată în figura 11, se constată că pentru ultimele trei grade de transformare, dependenţa menţionată este reprezentată de către o dreaptă. Energia aparentă de activare corespunzătoare este de ordinul 11 000 cal/mol. Aceasta arată că, în intervalul considerat al gradelor de transformare, indiferent de temperatură, procesul de caustificare este descris printr-un model de transformare. La valoarea gradului de transformare de 0,70, dependenţa menţionată este descrisă de două segmente de dreaptă, pentru segmentul corespunzător temperaturilor joase obţinîndu-se o valoare a energiei aparente de activare de aproximativ 5000 cal/mol. Se poate, deci, aprecia că la temperaturi joase viteza globală a procesului este influenţată şi de un proces de transfer.

Analizînd datele existente în literatură, cît şi cele obţinute în lucrarea de faţă şi admiţînd că procesul de hidratare a oxidului de calciu are loc cu o viteză mult mai mare decît procesul de caustificare propriu-zis [10, 11, 12], se poate considera că mecanismul macrocinetic al procesului global se reduce la mecanismul macrocinetic al procesului de caustificare propriu-zis, reprezentat în figurile 4 şi 5 şi dintre acestea procesul poate fi descris, cu o mai mare probabilitate, de tipul adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni.

Concluzii

1. S-au elaborat mecanismele macrocinetice posibile ale procesului de caustificare şi, prin analiza datelor experimentale, s-a stabilit că acesta poate fi descris prin structura simplificată corespunzătoare tipului adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni.

2. Datele experimentale obţinute arată că procesul de caustificare a soluţiilor de carbonat de sodiu cu var obţinut din carbonat de calciu precipitat decurge în condiţii similare cu cele existente în industrie la folosirea varului provenit din piatra de var. Aceste rezultate deschid perspectiva valorificării carbonatului de calciu precipitat din secţia de caustificare, îmbunătăţind bilanţul varului într-o uzină de sodă şi rezolvînd problemele de poluare a mediului.

3. În vederea conceperii reactorului de caustificare în noile condiţii şi a obţinerii datelor de proiectare, sînt necesare experimentări noi, la scară de laborator şi la scară industrială.

Notaţii

T — proces elementar de transfer;
r — proces elementar de transformare;
f.c.g. — proces elementar de formare şi creştere de germeni;
Ads. — proces elementar de adsorbţie;
D — proces elementar de dizolvare;
a.m. — proces elementar amestecare moleculară;
s, l, p, cr — solid, lichid, pori, crustă;
[ ] — simbolul fazei.

Bibliografie

1. * * * Prognoza industriei chimice pe plan mondial. I. Produse anorganice. Inst. Central de Cercetări Chimice. C.D.I.C.P. Bucureşti, 1971, p. 92.
2. Calistru C., Leonte Cornelia — Bul. Inst. Polit. Iaşi, 1960, *VI* (X), fasc. 3—4, p. 107.
3. Calistru C., Leonte Cornelia — Bul. Inst. Polit. Iaşi, 1961, *VII* (XI) fasc. 1—2, p. 117.
4. Calistru C., Leonte Cornelia, Ifrim Livia, Grigoriu I. —Bul. Inst. Pol. Iaşi, 1963, *IX* (XII), fasc. 1—2, p. 155.
5. Fedoteev P. P. — Ztschr. anorg. Chem. 1913, 3, p. 341.
6. Littman F., Gaspari H. — Ind. Eng. Chem., 1956, 3, p. 408.
7. Nepenin I. N. — Bumajnaia promîşlenosti, 1954, 3, p. 5.
8. Hostalek Z. — Chem. Listy, 1956, **50**, 5, p. 716; ibid. 1957, **51**, p. 4.
9. Nepenin I. N., Tutanţeva A. M. — Mat. T.N.I.I.B., 1948, 37
10. Adamski T., Klimek M. — Ind. Chimică C. S., 1955, 11, p. 1.
11. Calistru C., Leonte Cornelia — Tehnologia substanţelor anorganice, E.D.P., Bucureşti, 1972.
12. Remachandran V. S. — Nature, 1964, 201, 18, p. 288.
13. Calistru, C. Leonte, C., Ifrim, L., Ritter, St., Niţu I.: Rev. de chim. 25, nr. 1, 1974, p, 21

D. Constantinescu, E. Danciu şi I. Atanasiu

Pile de combustie cu combustibil lichid.

I. Electrodul de oxigen

Metode experimentale folosite pentru studierea caracteristicilor electrozilor de oxigen

În două articole publicate în „Revista de Chimie" [1, 2] au fost prezentate succint importanţa pilelor de combustie, clasificarea lor, procesele de electrod, diferite variante constructive şi metodele de investigaţie folosite. Cu această comunicare se reia problema pilelor de combustie, prezentînd rezultatele experimentale ale cercetărilor care s-au întreprins în scopul realizării unor pile cu combustibil lichid.

Metodele experimentale folosite pentru studierea caracteristicilor electrozilor de oxigen se pot clasifica, după obiectivul propus, în două categorii:

1) metode experimentale folosite pentru cercetarea structurii electrozilor şi determinarea parametrilor structurali;

2) metode experimentale folosite pentru studierea caracteristicilor electrochimice ale electrozilor de oxigen.

1. Dintre metodele folosite pentru cercetarea structurii electrozilor [2, 3] s-au aplicat, în cadrul cercetărilor efectuate, porozimetria cu mercur [4] şi microscopia electronică [5]. Porozimetrul cu mercur tip Carlo Erba, model 1965, a permis determinarea distribuţiei volumului de pori în funcţie de raza porilor, în limitele 75—75000 Å. Microscopul electronic tip Jem 7 A a făcut posibilă examinarea electrozilor prin mărirea imaginii de 10 000—20 000 ori. Microscopul Jem 7 A este prevăzut cu dispozitive pentru efectuarea difracţiei cu electroni, putîndu-se astfel diferenţia compuşii metalici de cei nemetalici.

2. Caracteristicile electrochimice ale electrozilor de oxigen se pot determina fie prin metode electrochimice „clasice" [2, 6], fie prin studierea comportării electrodului asamblat într-o pilă electrică [7, 8]. S-a optat pentru ultima metodă, folosindu-se în acest scop lanţul electrochimic Zn / KOH / electrod de oxigen. Alegerea acestui sistem, preferat şi de alţi cercetători [9], a fost determinată de importanţa practică mare a pilei Zn—oxigen, intens cercetată în multe laboratoare [10, 11].

Pentru a reduce la minimum polarizarea electrodului de Zn, în experienţele efectuate raportul dintre suprafaţa zincului şi a electrodului de oxigen a fost 2 : 1.

În toate cazurile, aşa cum se observă şi din figura 1, polarizarea pilei exprimă cu destulă fidelitate polarizarea electrodului de oxigen, dîndu-se astfel toate garanţiile asupra valabilităţii metodei alese (fig. 1).

Instalaţia experimentală folosită, prezentată schematic în figura 2, are următoarele părţi componente: butelia de oxigen *A*, reductoarele de presiune *B* şi *C*, manometrul *M*, pila propriu-zisă *V* şi aparatele de măsură şi control obişnuite (oscilograful *P*, ampermetrul *D*, voltmetrul *E*, rezistenţa etalon *R*).

Pila propriu-zisă *V* (fig. 3 şi 4), confecţionată din politetrafluoretenă (teflon), este alcătuită dintr-un

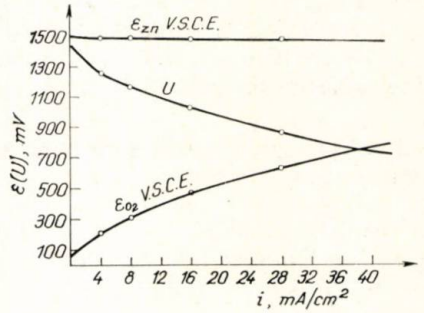


Fig. 1. Variaţia potenţialelor de electrod şi a tensiunii la borne, în funcţie de intensitatea curentului debitat de pila Zn-O_2.

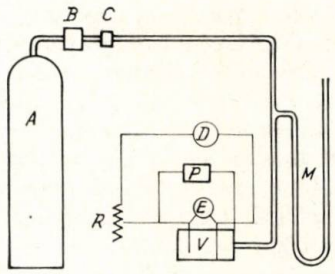


Fig. 2. Schema de principiu a instalaţiei experimentale.

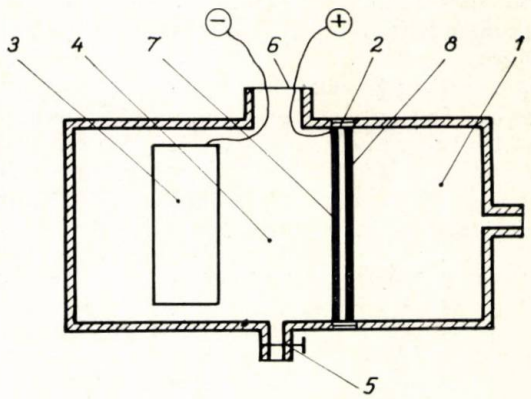


Fig. 3. Pila zinc-oxigen.

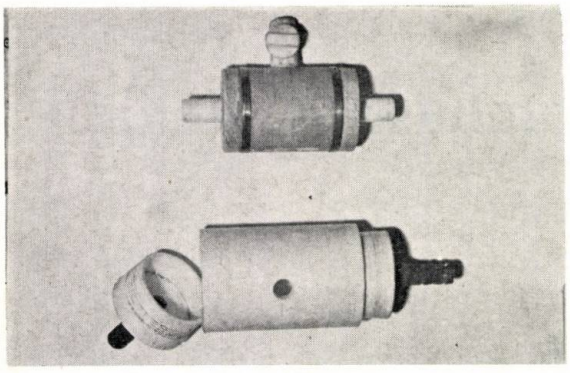


Fig. 4. Fotografia unor celule folosite pentru experimentarea pilei zinc-oxigen.

compartiment catodic, format din camera de oxigen *1*, electrodul de oxigen *2*, un compartiment anodic, în care se află electrodul de zinc *3* și electrolitul *4*.

Indiferent de celulele folosite, suprafața electrodului de oxigen a fost mai mare de 10 cm^2. S-au folosit electrozi cu suprafață mare în dorința de a ne apropia cît mai mult de soluționarea practică a problemelor care au făcut obiectul cercetărilor [12].

Catalizatori folosiți pentru reducerea electrochimică a oxigenului

Pornind de la ideea înlăturării metalelor prețioase, cercetările au fost axate pe folosirea unor catalizatori ușor accesibili (cărbune activ, argint) și cu proprietăți catalitice ridicate.

Pentru început, s-a studiat comportarea cărbunelui activ, încercîndu-se realizarea unor electrozi formați exclusiv din catalizator, fără a se întrebuința un suport metalic. Acești electrozi s-au confecționat în cadrul Fabricii de mase plastice din Buzău, secția de cărbune activ. Materia primă și procesul de activare au fost cele folosite în mod curent în procesul de fabricație al cărbunelui activ românesc. Electrozii obținuți aveau însă o serie de neajunsuri, care nu au putut fi înlăturate: suprafață neuniformă, rezistență mecanică scăzută, număr mare de fisuri. Din această cauză, s-a renunțat la cărbune activ, concentrîndu-se atenția exclusiv asupra argintului.

Proprietățile catalizatorului de argint sînt în strînsă dependență de modul de preparare, rolul determinant avîndu-l gradul de dispersie al pulberilor catalitice.

În experiențele efectuate, pulberea de argint fin divizată a fost obținută prin reducerea azotatului de argint cu o sare în care metalul se găsește într-o stare inferioară de valență. Astfel de săruri sînt azotații de mangan (II), cobalt (II) și nichel (II). Reacțiile chimice care au loc sînt următoarele:

$$2\,AgNO_3 + 2\,Mn(NO_3)_2 + 6\,KOH \rightarrow 2\,Ag + Mn_2O_3 + 6\,KNO_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$2\,AgNO_3 + 2\,Co(NO_3)_2 + 6\,KOH \rightarrow 2\,Ag + Co_2O_3 + 6\,KNO_3 + 3H_2O \quad (2)$$

$$2\,AgNO_3 + 2\,Ni(NO_3)_2 + 6\,KOH \rightarrow 2\,Ag + Ni_2O_3 + 6\,KNO_3 + 3\,H_2O \quad (3)$$

Separarea argintului de oxidul de cobalt, respectiv mangan și nichel, este o operație dificilă și din această cauză, s-a folosit drept catalizator amestecul format în urma coprecipitării și reducerii ionilor de argint. Acest amestec are o bună conductibilitate electrică și generează prin uscare o masă pulverulentă.

În funcție de natura reducătorului, se pot obține amestecuri argint-oxid metalic cu dimensiuni diferite ale particulelor pulverulente. Examinarea microscopică a dus la concluzia că pulberea obținută prin reducerea cu $Co(NO_3)_2$ este cea mai fin dispersată.

Studierea amestecurilor catalitice de argint și oxizi metalici în procesul de reducere a oxigenului a demonstrat posibilitatea folosirii lor drept catalizatori ai reacției catodice.

Principalele avantaje ale acestor catalizatori sînt:

1. Stabilitatea chimică ridicată; catalizatorul rezistă practic nelimitat în soluții alcaline, chiar la temperaturi de 60—70°C. Prezența alcoolului metilic, în concentrație mare și la temperaturi ridicate, nu influențează proprietățile catalizatorului.

2. Obținerea catalizatorului este un proces deosebit de simplu care nu necesită instalații sau condiții speciale de lucru.

3. Produșii folosiți pentru realizarea catalizatorului sînt săruri ieftine, ușor de fabricat.

4. Obținerea catalizatorului nu necesită reactivi de o foarte mare puritate. În experiențele noastre au fost folosiți reactivi indigeni, chimic puri.

5. Catalizatorul prezintă o activitate electrochimică ridicată. Viteza de ionizare a oxigenului pe catalizatorii descriși este apreciabilă, dacă se raportează curentul obținut atît la suprafața electrozilor, cît și la cantitatea de argint. Puterea catalitică a catalizatorilor obținuți depinde de gradul de dispersie și scade, după cum este de așteptat, în ordinea: reducere cu Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+} (fig. 5).

Oxizii de Ni, Co și Mn au rolul de suport poros, ei neparticipînd practic la reacția de electrod. Dacă lucrurile ar sta altfel, prezența unor cantități mari de oxizi diferiți ar trebui să determine o variație mai accentuată a caracteristicilor celor trei tipuri de electrozi. Volumul oxizilor și dimensiunile lor pot însă influența structura poroasă a electrodului, acționînd pe această cale asupra polarizării electrodului.

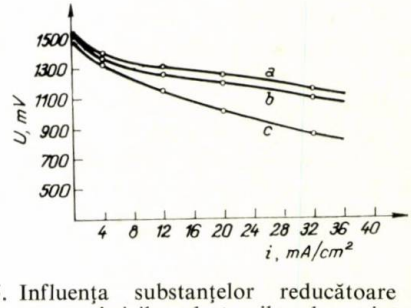


Fig. 5. Influența substanțelor reducătoare asupra caracteristicilor electrozilor de argint:
a—reducător — $Co(NO_3)_2$; *b*— reducător — $Mn(NO_3)_2$; *c*—reducător — $Ni(NO_3)_2$.

Procedeul de obținere a electrodului de oxigen

Dintre variantele constructive propuse pentru electrodul difuziv de oxigen [13—22], a fost ales procedeul bazat pe hidrofobizare. Acest procedeu permite realizarea și menținerea contactului trifazic (gaz-electrolit-catalizator) prin depunerea sau formarea unui strat hidrofob pe fața electrodului care se află în contact cu oxigenul. Un astfel de electrod este reprezentat în figura 6.

Stratul hidrofob evită udarea totală a electrodului cu electrolit și, implicit, scurgerea acestuia în camera de oxigen. Printr-o reglare adecvată a presiunii oxigenului este, de asemenea, evitată eliminarea electrolitului din porii electrodului. După această schemă de principiu se construiesc în prezent majoritatea electrozilor difuzivi de gaz.

În experiențele efectuate, suportul bun conducător l-a constituit o plasă din oțel inoxidabil cu 2000 ochiuri/cm² și cu grosimea de 190μ. Rezistența chimică și mecanică a sitei-suport este foarte bună. Plasa de oțel a fost perfect îndepărtată prin laminare la rece, după care a fost degresată și decapată, pentru a mări aderența substanțelor ce urmau a fi depuse pe cele două fețe. Sita astfel curățată a fost spălată și uscată în curent de aer.

Folosirea unor site cu un număr mai mare de ochiuri (~ 5000) / cm² diminuează caracteristicile electrozilor.

a. *Hidrofobizarea electrozilor de oxigen*

Hidrofobizarea electrozilor s-a efectuat prin aplicarea unui strat poros de politetrafluoretenă (PTFE, teflon), folosind în acest scop suspensia Hostaflon T.F.VP 32 s Farbwerke Hoechst AG.

O aderență satisfăcătoare între filmul de PTFE, gros de ~ 250μ, și sita de oțel s-a obținut numai prin pulverizarea și sinterizarea succesivă a patru straturi de teflon. Primul strat nu a depășit grosimea de 25μ, calculată de la marginea sitei de oțel; celelalte trei straturi au avut o grosime cuprinsă între 75—90μ. Straturi intermediare mai groase de 100μ duc la micșorarea aderenței filmului de teflon; durata de funcționare a unor astfel de electrozi este de numai 10—15 ore, iar polarizarea lor, foarte pronunțată. Din figura 8 se poate constata diferența de comportare dintre doi electrozi identici, unul „*a*" fiind hidrofobizat cu un film de teflon format din patru straturi, iar celălalt „*b*" cu un film de aceeași grosime, obținut însă numai prin două pulverizări (primul strat a fost în ambele cazuri de aproximativ 25μ). Se crede că explicația acestui fenomen este legată de modul de distribuire a oxigenului; în straturile de PTFE cu grosimi mici se formează pori cu rază mai mică, care determină o repartiție avantajoasă și uniformă a oxigenului.

Acest punct de vedere este confirmat și de determinările microscopice și porozimetrice.

În figura 9 sînt prezentate rezultatele examinării la microscop a suprafeței peliculei de teflon, obținută prin pulverizarea și sintetizarea a patru straturi (9*a*) și a două straturi de teflon (9*b*). Grosimea totală a fost în ambele cazuri aceeași (300μ).

Diferențele structurale dintre cele două filme de PTFE sînt determinate de particularitățile procesului de sinterizare al teflonului și, după cum s-a constatat, depind de natura suspensiei folosite.

Determinările porozimetrice efectuate pentru pelicula de teflon formată din patru straturi (fig. 10) duc la următoarele concluzii:

— porozitatea totală a stratului de teflon este ridicată (0,183 cm³/g); din această cauză electrozii pot fi ușor străpunși de oxigen;

— porozitatea totală este determinată în special de porii cu rază cuprinsă între limitele 10 000—25 000 Å

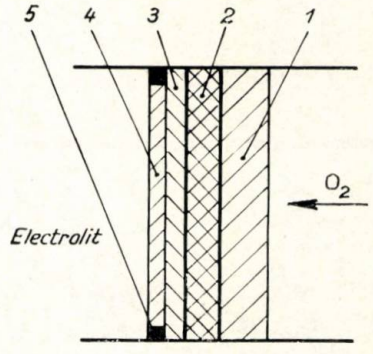


Fig. 6. Electrod de oxigen:
1 — strat hidrofob de teflon; *2* — suport din sită metalică; *3* — strat de catalizator; *4* — film de teflon; *5* — contact electric.

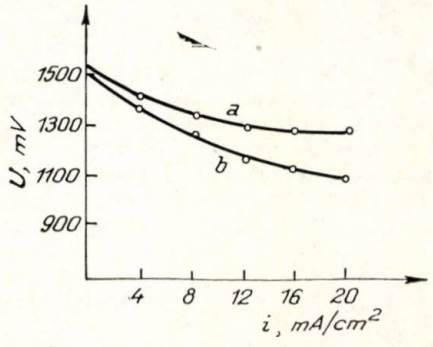


Fig. 7. Influența suportului metalic asupra caracteristicilor electrozilor de oxigen:
a—sită de oțel inoxidabil cu 2000 ochiuri/cm²; *b* — sită de oțel inoxidabil cu 5000 ochiuri/cm².

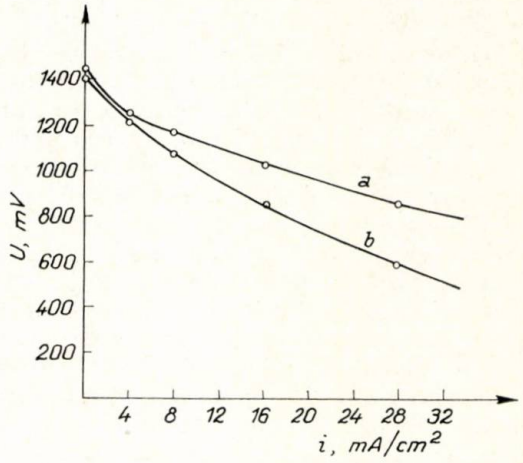


Fig. 8. Influența stratului hidrofobizant de PTFE asupra caracteristicilor electrodului de oxigen:
a — electrod cu strat de PTFE format prin 4 pulverizări și sinterizări succesive (25, 60, 80, 80μ); *b* — electrod cu strat de PTFE format prin 2 pulverizări și sinterizări succesive (25, 220μ).

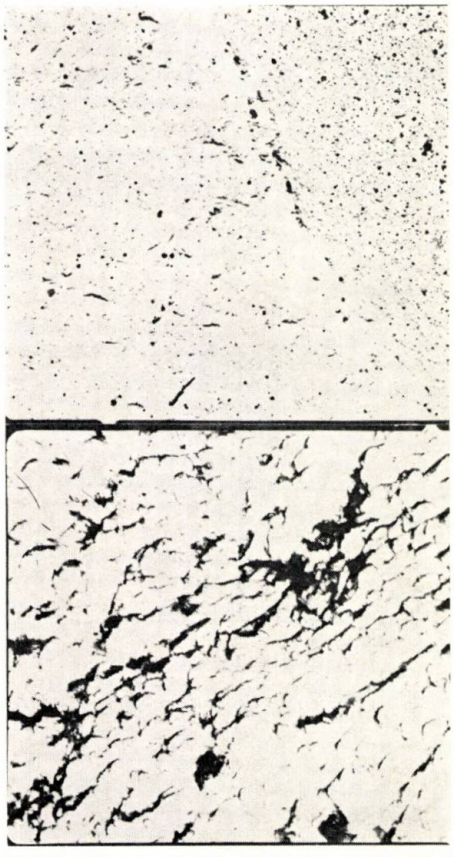


Fig. 9. Microfotografia electronică a peliculei hidrofobe de teflon (× 20 000):
a — peliculă formată prin depunerea a patru straturi succesive;
b — peliculă formată prin depunerea a două straturi succesive.

și 75—200 Å. Raza cea mai probabilă a porilor este de 18750 Å.

Rezultatele cercetărilor de porozimetrie concordă cu cele obținute prin microscopie electronică (fig. 11).

Proprietățile hidrofobe ale filmelor de teflon sînt satisfăcătoare, chiar în cazul unor grosimi mici (80—100μ). Astfel, filmele de teflon cu grosimea totală de ~ 100μ își mențin caracterul hidrofob un timp îndelungat (peste 500 ore) la presiuni hidrostatice mai mici de 500—600 mm apă. După depunerea catalizatorului pe fața nehidrofobizată a sitei, aceste caracteristici scad simțitor datorită pătrunderii inerente a unei cantități de masă activă în pori. Din această cauză, s-au folosit straturi hidrofobe relativ groase (250μ). Filmele obținute prin pulverizarea și sinterizarea succesivă a patru straturi, cu grosimi respectiv de 25,60, 80 și 80μ, sînt cele mai sigure în exploatare și asigură o distribuție optimă a oxigenului. La grosimi ale straturilor intermediare mai mare de 100μ, ca și la filmele foarte subțiri, pătrunderea masei active în pori poate compromite total proprietățile hidrofobe ale peliculei de teflon.

Filmelor optime menționate le corespunde o densitate superficială de 25—30 mg teflon/cm².

b. *Obținerea electrozilor poroși de oxigen*

Prin experiențele efectuate s-a încercat obținerea unor electrozi de oxigen folosind o tehnologie cît mai simplă; acest deziderat a fost realizat prin înlăturarea liantului și a proceselor discontinue de presare, sinterizare, activare.

Sita metalică, hidrofobizată în prealabil după procedeul descris în paragraful precedent, a fost decapată și degresată, pentru a mări aderența catalizatorului. Pe suprafața nehidrofobizată a sitei se toarnă o soluție formată dintr-un amestec de $AgNO_3$ și $Mn(NO_3)_2$ [sau $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$] pînă la formarea unui film continuu, foarte subțire, de lichid. Peste acest film se adaugă KOH 6 N. În urma reacției chimice rezultă o pastă, care, cu ajutorul unei periuțe din material plastic, este distribuită uniform pe toată suprafața. Pentru intensificarea reacției și evaporarea apei, proba a fost introdusă în etuvă la 65°C. Proba astfel uscată se spală cu puțină apă distilată sau cu o soluție diluată de KOH, după care se introduce din nou în etuvă. Operațiile descrise (precipitarea argintului, uscare, spălare) au fost repetate de 3—4 ori pentru fiecare electrod.

Masa activă depusă în trei-patru straturi are o aderență mai bună decît în cazul unui strat unic, cu aceeași grosime.

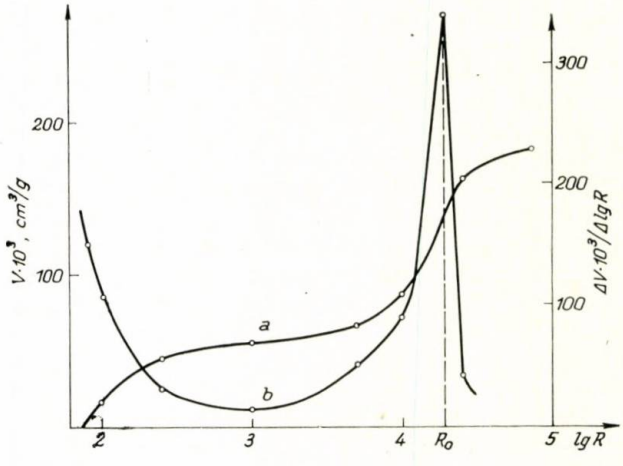


Fig. 10. Dependența dintre volumul și raza porilor:
a — în coordonate $V_{pori} - \lg R$.;
b — în coordonate $\frac{\Delta V}{\Delta \lg R} - \lg R$.

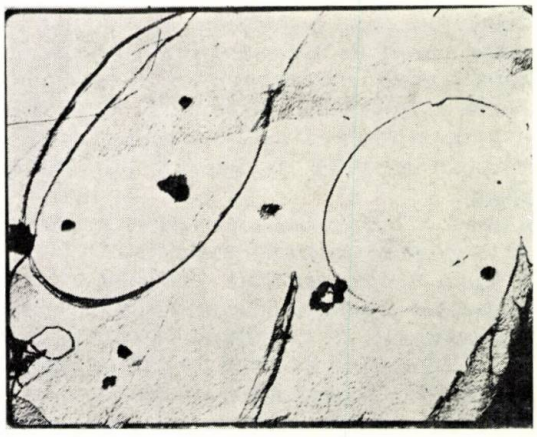


Fig. 11. Microfotografia electronică a peliculei hidrofobe de teflon (× 20 000).

Caracteristicile structurale şi electrochimice depind de concentraţia reactanţilor folosiţi. Electrozii confecţionaţi prin reducerea cu $Mn(NO_3)_2$ sînt cei mai stabili şi uşor de realizat; rezultatele prezentate în continuare au fost obţinute numai cu acest tip de electrod.

În timpul funcţionării electrozilor, aderenţa dintre suport şi amestecul catalitic scade simţitor, probabil datorită oxigenului care pătrunde din compartimentul catodic. Pe lîngă aceasta, trebuie avut în vedere faptul că soluţia este agitată în jurul catodului atît datorită oxigenului care se elimină neionizat, cît şi proceselor de transport care au loc la electrod. Materializarea acestui efect o constituie scăderea tensiunii de timp (fig. 12 *a*).

Examinînd un astfel de electrod după 200—300 min de funcţionare, s-a constatat că stratul de catalizator a fost complet înlăturat.

Studiind suprafaţa amestecului catalitic Ag—oxid de mangan la microscopul electronic s-a observat, după cum era de aşteptat, că acesta nu formează un strat continuu (fig. 13), ci generează o structură poroasă. Astfel se şi explică faptul că electrozii sînt foarte uşor de străpuns de către oxigen, o presiune suplimentară de 7—9 cm coloana de apă fiind suficientă pentru a provoca barbotarea oxigenului în soluţie.

Pentru a conferi stratului catalitic o stabilitate mai mare, s-a recurs iniţial la presarea acestuia (350 kg/cm²). Deşi pe această cale s-a realizat un plus de stabilitate a stratului de catalizator, totuşi tensiunea pilei Zn—O_2 scade în timpul funcţionării, după cum se poate observa din figura 12 *b*.

Fixarea straturilor de catalizator s-a realizat cu ajutorul unei pelicule foarte subţiri de teflon (~ 15μ). Acest film a fost depus prin udarea stratului de catalizator cu suspensia de Hostaflon menţionată, diluată în prealabil cu apă în raportul volumetric de 1 : 4, şi sinterizare la 250°C. Caracteristicile acestei pelicule, studiate la microscopul electronic, pot explica rezultatele obţinute. Filmul are o structură poroasă (fig. 14), însă dimensiunile porilor sînt mai mici decît dimensiunile amestecului catalitic. Fără să fie continuă şi omogenă, pelicula expune contactului direct cu soluţia o suprafaţă mult mai mică de catalizator.

Prin depunerea peliculei subţiri de teflon, performanţele electrozilor au crescut simţitor, reuşind să se menţină în stare de funcţionare pila Zn—oxigen timp de 50 de ore, fără a se observa o diminuare a caracteristicilor de exploatare (fig. 12 *c*).

Pentru grosimi ale peliculelor de teflon mai mari de 15μ s-a constatat un interesant proces de „autoformare"; la început, tensiunea scade în timp, după care revine din nou la parametrii iniţiali. Acest fenomen este explicat de caracterul hidrofob al peliculelor mai groase de teflon; în primele momente ale funcţionării electrozilor, cantitatea de electrolit care ajunge la suprafaţa catalizatorului este mai mică şi numai după un interval oarecare de timp se stabileşte un regim constant al transferului de masă prin filmul de teflon.

Pelicula de teflon influenţează favorabil caracteristicile electrozilor nu numai prin stabilitatea mecanică a catalizatorului, ci şi prin mărirea suprafeţei de contact trifazic, datorită rezistenţei pe care o opune curgerii oxigenului. Pentru exemplificare, în figura 15

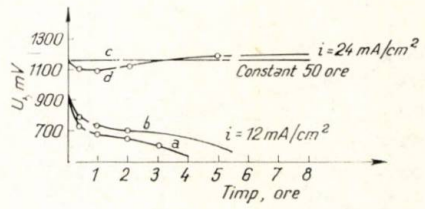


Fig. 12. Variaţia tensiunii pilei Zn-O_2 în timp:
a— electrod fără peliculă de teflon; *b*— electrod fără peliculă de teflon, presat la 350 kg/cm²; *c*— electrod acoperit cu o peliculă de teflon de 15μ; *d*— electrod acoperit cu o peliculă de teflon de 40μ.

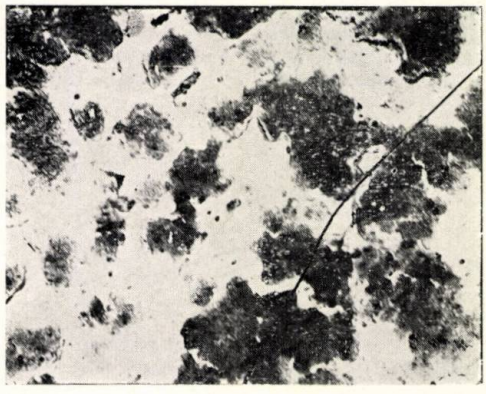


Fig. 13. Microfotografia electronică a suprafeţei stratului de catalizator (× 20 000).

Fig. 14. Microfotografia electronică a suprafeţei peliculei de teflon (× 20 000).

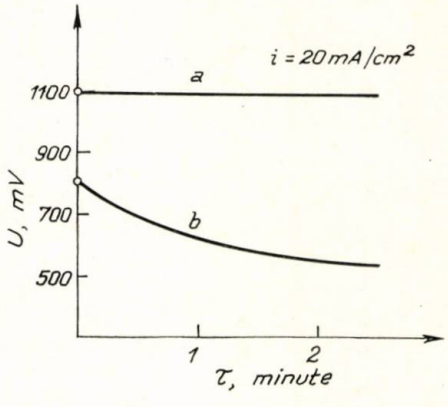


Fig. 15. Comportarea electrozilor de oxigen în primele 3 min de funcţionare:
a — electrod cu peliculă de teflon; *b* — electrod fără peliculă de teflon.

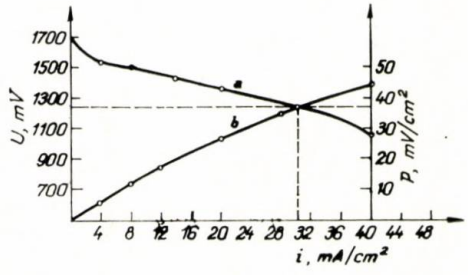


Fig. 16. Dependența dintre densitatea de curent și tensiune (*a*), respectiv putere (*b*). Grosimea stratului hidrofob — 250 μ; catalizatorul — amestec de argint și oxid de mangan; fixarea catalizatorului s-a realizat cu o peliculă de PTFE, groasă de ∼15μ.

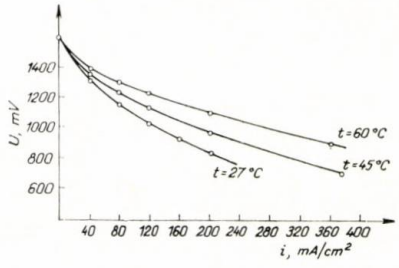


Fig. 17. Influența temperaturii asupra caracteristicilor electrochimice ale pilei Zn-oxigen.

sînt prezentate caracteristicile unui electrod cu peliculă de teflon și ale unui electrod fără peliculă, în primele 2—3 min de funcționare, cînd cantitatea de catalizator spălată de electrolit de pe suprafața electrodului fără peliculă de teflon este foarte mică.

Caracteristicile electrochimice ale electrodului de oxigen obținut după procedeul descris în acest capitol, sînt prezentate în figura 16.

Parametrii optimi de funcționare ai pilei sînt:

densitate de curent,	30 mA/cm²
putere,	37 mW/cm²
tensiune la borne,	1,240 V

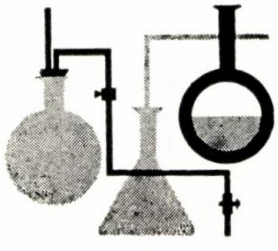
Pentru o apreciere tehnico-economică a rezultatelor obținute s-a determinat cantitatea de argint conținută în electrod (amestecul catalitic a fost dizolvat în acid azotic, iar argintul din soluția rezultată a fost titrat potențiometric). S-a constatat astfel că, în medie, s-a depus pe electrod o cantitate de 4—5 mg Ag/cm². Grosimea stratului catalitic corespunzătoare acestei cantități de Ag este de 60—80μ.

Toate determinările prezentate în acest capitol au fost efectuate la temperatura de 27 ± 2°C. Creșterea temperaturii duce la îmbunătățirea vizibilă a parametrilor de exploatare, după cum se vede și din figura 17.

Acest electrod poate fi întrebuințat în pila Zn-oxigen sau în pilele de combustie. Electrodul are o durată de funcționare mare, o rezistență mecanică apreciabilă și permite obținerea unor densități de curent medii la temperaturi relativ scăzute.

Bibliografie

1. Firoiu, C. și Constantinescu, D., Revista de Chimie, **22** 1971, p. 213.
2. Firoiu, C. și Constantinescu, D., Revista de Chimie **22** 1971, p. 618.
3. *** „Les piles à combustible", Ed. technip, Paris, 1965.
4. Ritter, H. L., Drane, L. C., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **17**, 1945, p. 782.
5. Lasko, W. R., McCarthy, G. P., Analyt. Chem., **38**, nr. 5, 1966, p. 894.
6. Delahay, P., „New Instrumental Methods in Electrochem.", Intersc. Pub. Inc., New York, 1954.
7. Marinescu, M. și Doboș, S t., „3emes Jour. Internat. d'etude des piles à comb.", Presses Academiques Europ., Bruxelles, 1969, p. 66,
8. Saada, A., Wignaud, M., Idem, p. 144.
9. Kordesch, K. V., „Hydrocarbon fuel cell technology". Academic Press, New York, 1965, p. 17.
10. Davidson, V., și Patrick, L., Pat. SUA, 3462307, 1969.
11. Grulke, C., Pat. SUA, 3497391, 1971.
12. Bloch, D., Brelle, M., și Degobert, M., L'uzine nouvelle, mart. 1966.
13. Oswin, H. G., Pat. SUA, 3116355, 31.12.1963; 3148089, 8.09.1964.
14. Niedrach, L. W., și Alford, H. R., J. Electrochem. Soc., **121** 1965, p. 117.
15. Murray, H. J. și Grimes, P. G., „Fuel Cells", Chemical Eng. Progress, New York, 1963.
16. Monton Beltzer, Pat. SUA, 3441443, 29.04, 1969.
17. *** Lessona Corporation, Pat. SUA, 3518123, 13.10.1970.
18. Katsoulis, E. G., Pat. SUA, 3533845, 13.10.1970.
19. Bacon, F. T., „Fuel Cells", Reinhold Publ. Corp., New York, 1960, p. 51.
20. Swiss, M., Electrical Review, **178**, nr. 20, 1966, p. 756.
21. Neibuhr, S. G., Electrochim. Acta, **11**, 1966, p. 1301.
22. Tischer, R. P., Idem, p. 1309.



V. Z. Anghelov, D. I. Dimitrov, A. T. Badev, V. V. Badeva, D. N. Ciakrov

Oxidarea în fază lichidă a monoolefinelor superioare în prezența promotorilor de bor. Analiza statistică a procesului

Ultimii zece ani se caracterizează prin creşterea continuă a producţiei de monoolefine. Datorită proprietăţii lor de a telomeriza, acestea sînt produse ieftine a căror prelucrare tehnologică devine din ce în ce mai actuală. Un interes deosebit în această privinţă prezintă oxidarea lor directă, în fază lichidă, cu aerul. Acest proces permite obţinerea unei game de compuşi hidroxilaţi cum sînt: alcooli saturaţi şi nesaturaţi, oxizi, carbonil etc., care constituie o materie primă potenţială, de actualitate pentru sinteza organică şi obţinerea diferiţilor polimeri [1—4.]

Pornind de la aceste considerente, ne-am propus realizarea oxidării în fază lichidă, cu aerul, a unor monoolefine superioare, în prezenţa tri-*n*-propilboratului [9]. Pentru aceasta, au fost sintetizaţi, prin deshidratarea în fază de vapori, alcooli corespunzători olefinelor *n*-decenă-1, *n*-undecenă-1, *n*-dodecenă-1, *n*-tridecenă-1, şi *n*-tetradecenă-1, care, în conformitate cu analiza cromatografică, au conţinut 1,4—2,2% (greutate) impurităţi.

Oxidarea s-a realizat într-un reactor discontinuu cu barbotare, cu adăugare de eter boric în proporţie de 5% în raport cu acidul boric, cu următoarele proprietăţi: $n_D^{20} = 1{,}3934$, $d_4^{20} = 0{,}8554$, M = 187,82 şi temperatura de fierbere 175—182°C.

Timpul de oxidare a fost de 6 ore, la fiecare oră fiind luate probe care, după prelucrarea corespunzătoare, au servit pentru analiza grupelor funcţionale constînd din determinarea indicelui de acid (K_c) de eter (E_c), de carbonil (K_{bc}), de oxigen (OK_c), de hidroxil (G_c) şi de iod (I_c) [6].

Un volum important de lucrări de cercetare a fost realizat la oxidarea *n*-dodecenei-1. Prin varierea temperaturii (T) în intervalul 120—160°C la un debit de aer de 500 l/kg. h s-a cercetat formarea în timp (τ) a compuşilor hidroxilaţi în oxidat (y). Din datele obţinute după prelucrarea acestora cu ajutorul calculatorului electronic, s-a ajuns la următoarea relaţie de regresie:

$$y = -1508{,}23 + 20{,}13489\ T + 0{,}209186\ \tau - 0{,}06583737\ T^2 + 0{,}002243478\ T \cdot \tau - 0{,}0008143849\ \tau^2$$

cu parametrii:

$\sigma^2 = 295{,}486$
$\sigma = 17{,}1897$
$P = 0{,}95$
$\alpha = 0{,}9999979$

unde:

σ^2 este abaterea medie pătratică a datelor experimentale;
σ — dispersia datelor experimentale;
P — probabilitatea;
α — parametrul care indică procentul din datele experimentale pentru y, care corespund intervalului veridic de regresie.

Coeficienţii de calcul de regresie a_0, a_1, a_2, a_{11}, a_{22} şi a_{12} arată:

a) o influenţă importantă a coeficienţilor liberi, care sînt aproape cu două ordine de mărime mai mari decît restul coeficienţilor;

b) influenţa deosebită a temperaturii în sensul pozitiv;

c) influenţă relativ slabă a factorului „timp" (coeficienţii a_2 şi a_{22} sînt mult mai mici comparativ cu ceilalţi).

Pentru coeficienţii de corelare au fost obţinute următoarele valori:

între y şi T, $r = 0{,}73$
între y şi τ, $r = 0{,}43$

Aceasta dovedeşte, încă o dată, rolul hotărîtor al factorului cinetic T. Indicele de hidroxil şi temperatura corespunzătoare valorii r sînt legate printr-o relaţie funcţională liniară.

În afară de indicele de hidroxil, s-a determinat cromatografic în coloană (adsorbent Al_2O_3, S = 210 cm^2/g şi eluent *n*-pentan [7]) conţinutul de olefine reziduale în oxidat.

În figura 1 este prezentată cinetica oxidării *n*-undecenei-1, din care rezultă că viteza procesului, care este relativ mică la temperaturi scăzute, creşte rapid cu creşterea temperaturii.

Pe baza curbelor respective au fost determinate debitele maxime prin metoda tangentei şi pe baza dependenţei dintre logaritmul vitezei maxime de oxidare şi inversul temperaturii (fig. 2), s-a determinat, cu ajutorul legii lui Arrhenius, valoarea energiei de acţionare în domeniul temperaturilor cercetate, şi anume 5,15 kcal./mol.

După obţinerea celei mai importante caracteristici cinetice de oxidare a *n*-dodecenei-1 şi informaţiilor privind desfăşurarea proceselor de polimerizare oxidativă, s-a ales, ca fiind cea mai corespunzătoare pentru cercetarea şi descrierea procesului, temperatura de

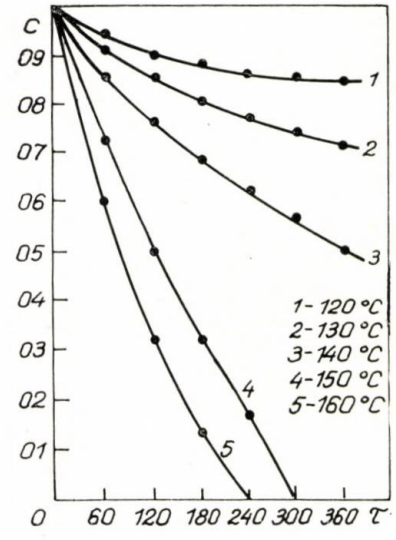


Fig. 1. Cinetica conversiei *n*-undecenei-l la oxidarea sa în fază lichidă în prezenţa tri-*n*-propilboratului la diferite temperaturi: *1*—120°C; *2*—130°C; *3*—140°C; *4*—150°C; *5*—160°C.

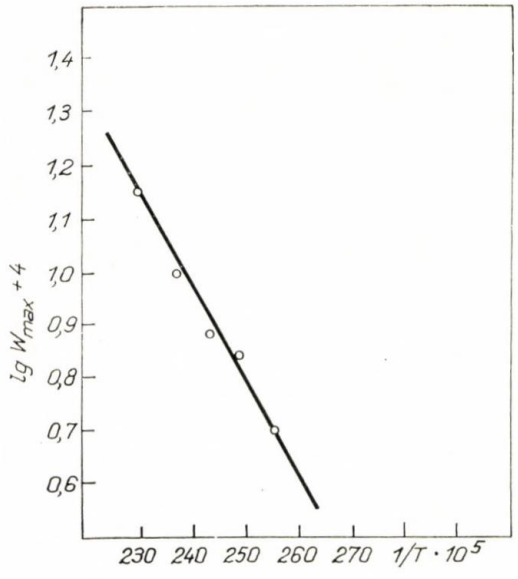


Fig. 2. Dependenţa log. $W_{max} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ la oxidarea *n*-dodecenei-1; debitul de aer 25 l/h, catalizator $(C_3H_7O)_3B$.

140°C [8], iar debitul a fost variat în intervalul 300—700 l/kg.h.

Pe baza rezultatelor obţinute cu ajutorul calculatorului electronic s-a ajuns la o relaţie care, după determinarea criteriilor F şi t, a căpătat următoarea formă finală:

$$y = -206{,}0032 + 0{,}7607024\ B + 0{,}3506699\tau - \\ - 0{,}0006191975\ B^2 - 0{,}0002600487\ \tau^2$$

cu parametrii:

$$\sigma^2 = 139{,}95;\ \sigma = 11{,}83;\ P = 0{,}95;\ \alpha = 0{,}9999999$$

Pentru această relaţie, coeficienţii de corelare sînt:

între y şi B : $r = 0{,}52$
între y şi τ : $r = 0{,}69$

Corelarea valorilor r între y şi T, τ şi y şi B, τ la cele două relaţii de regresie permite să se tragă concluzia că durata de oxidare este factorul cel mai puţin important.

Din analiza valorilor coeficienţilor a_{ij} ($i = 0, 1, 2$ şi $j = 0, 1, 2$) din ecuaţiile de regresie, se remarcă o influenţă a debitului B asupra formării compuşilor hidroxilaţi, mult mai puternic exprimată, comparativ cu timpul (τ).

Aceasta ne-a determinat, în vederea obţinerii celei mai mari precizii de elaborare, să urmărim la valorile fixate ale lui $\tau = 2$ ore şi $T = 140$°C (care sînt cuprinse în zona optimă) influenţa debitului asupra aceloraşi indici. Relaţia de regresie parţială este:

$$y = -23{,}62755 + 2{,}774396\ B - 0{,}02286681\ B^2$$

cu parametrii:

$\sigma^2 = 9{,}612689$
$\sigma = 3{,}100433$
$P = 0{,}95$
$\alpha = 0{,}9997343$

care a confirmat ipoteza noastră. Valoarea termenului liber şi a coeficienţilor lui B arată o influenţă importantă a debitului în sensul pozitiv, comparativ cu ceilalţi parametri.

Curba obţinută pe baza datelor experimentale pentru viteza maximă de formare a compuşilor hidroxilaţi, în funcţie de debit (fig. 3), în domeniul 10—32,5 l/h la oxidarea a 50 g *n*-dodecenă-1, corespunde limitelor intervalului veridic.

Pentru olefinele C_{10}—C_{14} la temperatura de 140°C şi debitul de aer 500 l/kg.h, s-a constatat că mărimea greutăţii moleculare a hidrocarburii are influenţă asupra formării compuşilor hidroxilaţi. Aceasta ar putea confirma ipoteza conform căreia în cursul oxidării se formează compuşi cu greutatea moleculară de ordinul hidrocarburii care favorizează formarea grupelor hidroxil.

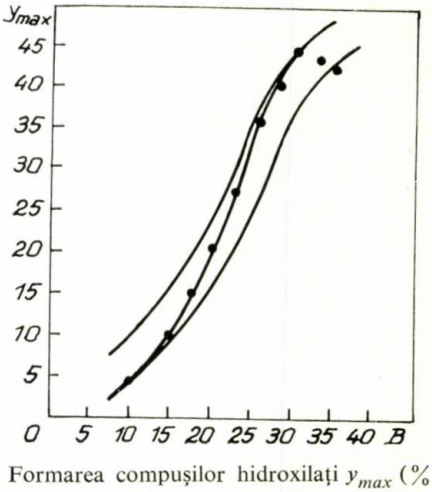


Fig. 3. Formarea compuşilor hidroxilaţi y_{max} (% gr.), în funcţie de debitul de oxidant B (l/h).

Pentru verificarea acestei ipoteze s-a studiat dependența dintre procentul total de oxigen legat, pe minut și greutatea moleculară a olefinei oxidate. S-a dovedit că aceasta este strict liniară. Această dependență este confirmată și de către dependența „conversie — durata procesului" (fig. 4) care caracterizează tendința generală de creștere a greutății moleculare cu creșterea indicilor funcționali respectivi. Astfel, pentru valorile maxime ale compușilor hidroxilați au fost obținute rapoartele: *n*-decena-1; *n*-undecenă-1, *n*-dodecenă-1, *n*-tridecenă-1: *n*-tetradecenă-1 = 1,00 : 1,12 : 1,23 : 1,36 : 1,50.

Pentru C_{11}—C_{13}, procesul a fost studiat mai întîi în amănunt, din punctul de vedere al urmăririi gradului de oxidare, a selectivității relative în raport cu compușii hidroxilați ($S_{\epsilon n}$), a compușilor carbonilați (S_{Rb}) și a acizilor (S_{Ks}) (tabela 1) și, de asemenea, a cantității dublelor legături (ΔI_c).

Se observă valori ridicate ale mărimii S_{alcool} și, de asemenea, la trei hidrocarburi care aparțin intervalului 0,607—0,821. Oxidarea s-a desfășurat pînă la formarea compușilor carbonilați într-o măsură redusă, dar suficient de pronunțată pînă la formarea de acizi, în special în prima oră de la introducerea aerului.

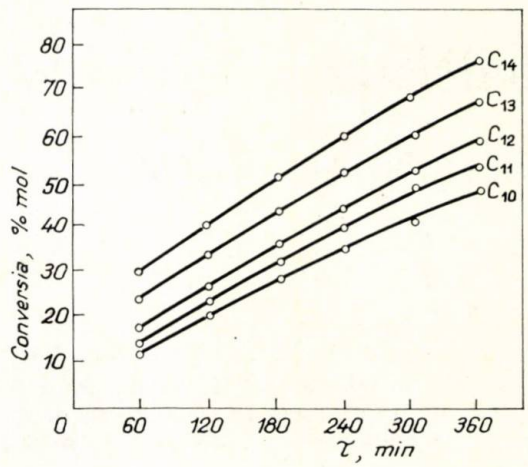


Fig. 4. Conversia compușilor cu conținut de oxigen, în funcție de durata oxidării.

Tabela 1

OXIDAREA MONOOLEFINELOR SUPERIOARE CU AERUL ÎN FAZĂ LICHIDĂ, LA UN DEBIT DE 25 l/h, T = 140°C PROMOTOR $(C_3H_7O)_3B$ ÎN PROPORȚIE DE 5% GR. FAȚĂ DE ACIDUL BORIC

Monoolefine	Indicele	Timp/min					
		60	120	180	240	300	360
C_{11}	Indicele total	42,2	80,8	104,0	124,6	163,2	182,6
	S_{alcool}	0,705	0,799	0,782	0,769	0,797	0,791
	S_{Kb}	0,057	0,38	0,45	0,041	0,039	0,041
	S_{Ks}	0,356	0,278	0,280	0,294	0,256	0,260
	Δ_{Ic}	7,4	23,9	30,7	36,2	43,8	48,9
C_{12}	Indicele total	60,8	88,1	113,1	139,9	177,9	194,0
	S_{alcool}	0,607	0,779	0,781	0,784	0,798	0,815
	S_{Kb}	0,059	0,048	0,042	0,047	0,044	0,050
	S_{Ks}	0,334	0,309	0,270	0,280	0,260	0,288
	Δ_{Ic}	20,2	23,5	25,9	31,6	37,9	42,0
C_{13}	Indicele total	77,0	125,0	147,0	157,1	203,2	221,3
	S_{alcool}	0,712	0,762	0,768	0,754	0,783	0,821
	S_{Kb}	0,070	0,050	0,052	0,056	0,048	0,049
	S_{Ks}	0,345	0,300	0,294	0,304	0,257	0,256
	Δ_{Ic}	15,7	18,7	25,5	29,1	33,0	36,0

Concluzii

Au fost supuse α-olefinele C_{10}—C_{14} la oxidare, în fază lichidă, cu aerul, în prezența tri-*n*-propilboratului, pînă la obținerea alcoolilor și oxizilor.

S-a efectuat analiza statistică a procesului. Informațiile obținute, prelucrate au ajutorul calculatorului electronic au dus la relații de regresie pentru $y = f(t, \tau)$ și $y = f(B, \tau)$.

S-a stabilit că factorii care influențează procesul sînt în ordine: temperatură, debit și timp.

Pentru domeniul care aparține maximului la timp și temperatură stabilite, s-a constatat cu ajutorul relației parțiale de regresie $Gc_{max} = f(B)$, că această curbă obținută se află în limitele intervalului veridic.

Pentru gama de olefine studiate s-a stabilit că randamentul de alcooli crește cu creșterea greutății moleculare, procesul fiind, totodată, suficient de selectiv.

Bibliografie

1. Celokian, N. D., Lebedev, E. V. obz. „Gazokongensati i nefti", Aşhabad, **252**, 1968.
2. Celokian, N. D., Lebedev, E. V., Neftehimia i neftepererabotka, pecp. mejved. obz., vîpusk 3, 129, 1968.
3. Sidsuesi, K., J. Japan Oil Chemist's Soc., **11**, nr. 6, 1969.
4. Başkirov, A. N., Kamzolkina, E. V., Lodzik, S.A. Dan S.S.S.R. t. 138, nr 5, 1968.
5. Dimitrov, D. I., Angelov, V. S., Badev, A. T., Badeva, V. V., Rev. de Chimie, **24**, nr. 2, 1973.
6. Guglielmo, M. Micrometodi per l'identificatione di sostanze organiche, Rieti, Tip. Nobili, 1963.
7. * * * U. S. Patent nr. 3485879, 1968.
8. Badev, A. T., Dimitrov, D. I., Angelov, V. Z., Docl. naucik. serii MHTI im Mendeleeva, Moskva, 1971.
9. Dimitrov, D. I., Angelov, V. S., Badev, A. T., Rev. de Chimie, **23**, nr. 9, 1972.
10. Kafarov, V. V., Vetohin, V. N., Boiarinov, A. I., Programirovanie i vicisliteliniie metodi v himii i himiceskoi tehnologhii, izd. nauka, Moskva, 1972.

I. Grigoriu

Modelarea pe calculatoare electronice a instalațiilor chimice.

Introducerea calculatoarelor electronice de proces și gestiune în uzinele chimice și institutele de proiectare este condiționată de Modelarea Instalațiilor Chimice.

Colectivele de analiză operațională a institutelor de proiectare au elaborat o serie de algoritme care se pot utiliza la modelarea parțială a instalațiilor chimice descompuse în blocuri funcționale (procese și operații tip).

Au fost elaborate și testate pe calculatorul IBM 360/40 a Centrului de calcul economic și cibernetică economică modelele matematice ale Uzinelor Chimice considerate ca sisteme de producție caracterizate prin următoarele aspecte:

a. prognoza producției și consumului;
b. amplasamentul optim;
c. tabloul de fabricație.

Avînd algoritmele pentru blocurile funcționale ce se întîlnesc curent în proiectarea și exploatarea uzinelor chimice și algoritmele sistemelor de producție, se poate trece la elaborarea unor modele matematice tip PACER (Process Assembly Case Evaluator Rutine) care permit optimizarea soluției de proiectare sau a regimului de exploatare.

Realizarea unui model matematic CADRU pentru instalațiile chimice model compatibil cu calculatoarele de gestiune și proces care se fabrică în RSR este posibilă prin colaborarea între cercetători și proiectanți și personalul de exploatare din institutele de învățămînt superior, institutele de cercetare, institutele de proiectare și uzinele chimice.

Se prezintă sumar un astfel de algoritm elaborat de IPRAN pentru instalațiile chimice anorganice, pe baza teoriei grafelor și a calculelor matriciale.

Acest algoritm are la bază bilanțurile de materiale și formele de energie pe instalații tehnologice și platforme industriale și își propune să se integreze într-o bancă de date specifică ingineriei proceselor chimice. Fișierele și rutinele acestui algoritm se pot folosi de toți specialiștii în ingineria proceselor chimice de aceea, trebuie să se realizeze în colaborare.

Simularea pe calculator a instalațiilor de sodă după procedeul amoniacal este necesară în vederea introducerii calculatoarelor de proces.

Întrucît uzinele de sodă construite recent în R.S.R. sînt de mare capacitate și folosesc linii tipizate de 200 000 t/an Na_2CO_3 brut la proiectarea lor optimală a fost de asemenea, necesară folosirea unor modele matematice care să permită simularea pe calculator a acestor uzine de sodă în diferite ipoteze de amplasare și deci, de alimentare cu materii prime și utilități.

Evoluția pe etape a uzinelor de sodă a impus efectuarea unor calcule laborioase, pentru a se determina la fiecare etapă de dezvoltare indicii tehnico-economici probabili.

Uzinele de sodă construite recent în R.S.R. sînt destinate exportului de sodă și, deci, trebuie să se facă la diferite date un calcul rapid al indicilor tehnico-economici pentru sortimentele cerute de cumpărător și care nu au fost prevăzute în profilul inițial (exp. soda densa, soda caustică 50% expediată în vagoane).

Experiența țării noastre în domeniul proiectării și exploatării uzinelor de sodă a fost valorificată la export de instalația de sodă din R.A.E. și Iran. Aceste instalații au capacități de producție mici și diferite de capacitățile de producție tipizate la UPSOM și UPS Govora. A fost nevoie să se modeleze matematic comportarea tehnico-economică a acestor uzine de sodă la diverse etape de dezvoltare, la diferite capacități și sortimente, pe diferite amplasamente și cu diferite surse de materii prime și utilități. Această simulare tehnico-economică a devenit o necesitate pentru institutele de proiectare care caută soluții comparative pentru construirea uzinelor de sodă în Turcia, Algeria, Liban, India, Thailanda, Venezuela sau Algeria.

Termenul foarte scurt pentru elaborarea ofertelor și a studiilor de fezabilitate a uzinelor de sodă impune, de asemenea, folosirea metodelor matematice pentru calculele estimative.

Această problemă s-a pus și institutelor de engineering din străinătate și a fost rezolvată sub forma unui program de simulare (ex. PACER) care rezolvă un sistem de ecuații simultane ce au fost determinate ținînd cont de parametrii procesului tehnologic și parametrii caracteristici echipamentului.

Acest sistem de ecuații simultane (liniare sau neliniare) a fost elaborat plecînd de la principiile de bază ale proceselor unitare și a descompunerii schemelor tehnologice în blocuri funcționale.

Aceste blocuri funcționale sînt cuplate între ele în serie și paralel, așa cum se arată în figura 1, pentru uzinele de sodă, după procedeul amoniacal.

Avînd în vedere că producerea sodei se realizează într-un proces continuu, s-a luat în considerație că, în afară de fluxurile de materiale și fluxurile de energie indicate în figura 1, există un flux de informații care se transmit de la un bloc funcțional la altul și

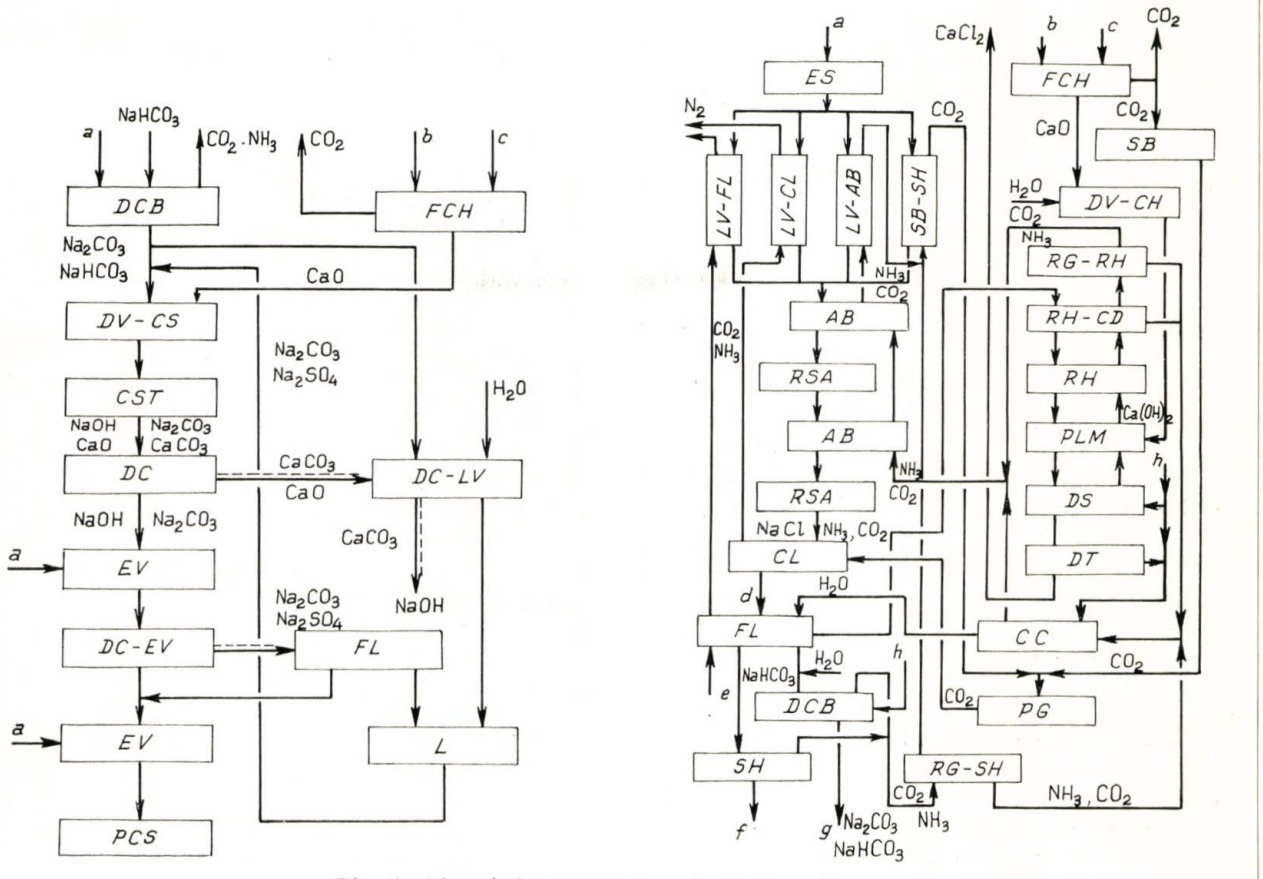


Fig. 1. Blocuri funcţionale la uzinele de sodă.

care se transformă în cadrul acestor blocuri funcţionale.

Programul PACER foloseşte calculatorul electronic de proces pentru simularea transformării informaţiilor în cadrul blocurilor funcţionale.

Rutinele din memoria calculatorului servesc pentru determinarea pe baza mărimilor de intrare, a mărimilor de ieşire folosind principiile de calcul specifice ingineriei chimice şi procesului sau operaţiei unitare respective.

Aceste modele matematice de simulare a proceselor şi operaţiilor unitare care au loc în blocurile funcţionale ale uzinelor de sodă au fost comparate cu cele din practică, prin analiza evoluţiei reale a parametrilor respectivi la Uzina de sodă nr. 2 — Govora.

În cadrul uzinelor de sodă au fost identificate fluxurile de materiale care circulă între blocurile funcţionale, aşa cum se arată în figura 2, şi fiecare flux de material sau formă de energie a fost reprezentat printr-un vector informaţional în care sînt înscrise codificat valorile caracteristice canalului de transmitere a informaţiilor de stare.

Pentru fiecare bloc funcţional s-a depus în memorie un vector care caracterizează informaţional transformarea respectivă şi în care se deosebesc doi subvectori:

a. *Subvectorul de dimensionare a blocului funcţional*

b. *Subvectorul de exploatare a blocului funcţional.*

Din punct de vedere al modelului matematic schema tehnologică folosită uzual în ingineria chimică a fost reprezentată schematic prin blocuri funcţionale legate prin arce orientate în cadrul unui graf plan cu activitatea în nod.

Acest graf cu activitate în nod are ca mărimi de intrare materiile prime şi formele de energie utilizate, iar ca mărimi de ieşire produsele chimice (ex. soda calcinată şi soda caustică) cu diferite sortimente.

Se poate folosi acest model matematic pentru

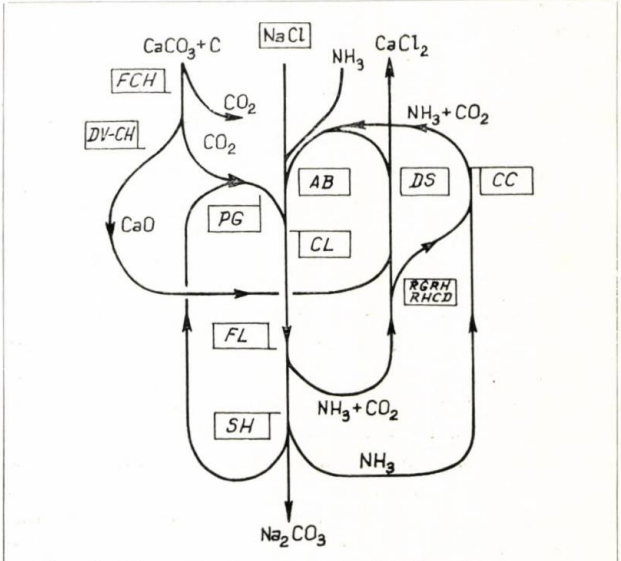


Fig. 2. Fluxurile de materiale folosite drept canale de transmitere a informaţiilor de stare

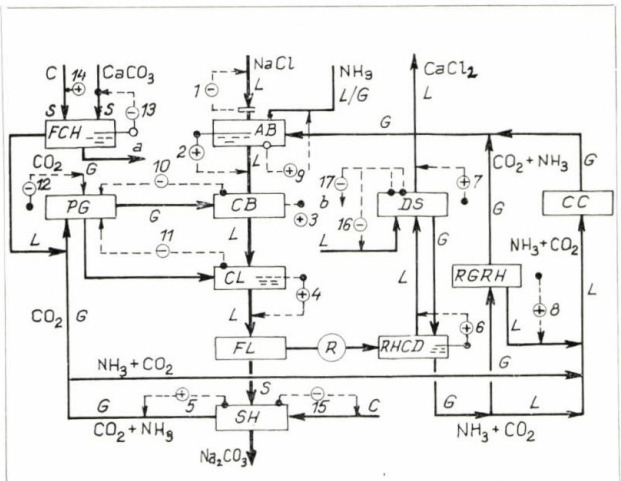


Fig. 3. Regulatoarele blocurilor funcţionale din cadrul uzinelor de sodă.

simularea regimului tehnologic în următoarele cazuri:

A. solicitare la diferite capacităţi;

B. schimbări în topologia grafului prin trecerea în reparaţii sau în stare de avarie a unei părţi de instalaţii;

C. solicitare de sortimente diferite;

D. schimbări ale bazei de materii prime;

E. fluctuaţii ale parametrilor formelor de energie;

F. restricţii ale resurselor de materii prime sau a formelor de energie.

S-a căutat să se determine fluxul de materiale şi fluxul de utilitate optim în fiecare stare prescrisă de proiectant sau de personalul de exploatare

În general, modelul matematic lucrează cu valori medii, deşi s-a stabilit că fiecare parametru are o comportare aleatorie.

Din prelucrarea statistică a datelor de producţie a Uzinei de sodă nr. 2 Govora au fost deduse valorile medii, limitele între care variază parametrii fiecărui flux şi tendinţa de evoluţie a acestor parametri.

Sub formă de curbă clasată anuală, se reprezintă frecvenţa de apariţie a fiecărei valori.

Folosirea intensivă a instalaţiilor tehnologice a arătat că fiecare parametru are o comportare logistică şi că el se reprezintă grafic ca o curbă în S.

Există în cadrul automatizării convenţionale o serie de regulatoare care tind să stabilizeze valoarea parametrilor caracteristici blocurilor funcţionale în apropierea valorii prescrise, aşa cum se arată în figura 3.

În aceeaşi figură, se arată modul de centralizare a informaţiilor la panoul de comandă control, precum şi modul în care o parte din aceste informaţii sînt prelucrate de calculatorul de proces pentru a servi ca ghid operatoriu.

Această prelucrare a informaţiilor se face cu ajutorul unui program de simulare, similar programului PACER, care este un program de solicitare într-o secvenţă logică a subrutinelor specifice blocurilor funcţionale.

Fiecare subprogram este caracterizat prin algoritmul de transformare a informaţiilor de intrare în informaţii de ieşire, tipic blocului funcţional respectiv.

Fiecare flux de materiale sau de utilităţi este un canal de informaţii şi, pentru instalaţia de sodă, plecînd de la vectorul informaţiilor (de intrare şi de ieşire), s-a trecut la matricea de stare care cuprinde toate informaţiile ce caracterizează procesul tehnologic la un moment dat.

Această matrice de stare este o imagine momentană în procesul de simulare a uzinei de sodă şi ea cuprinde:

a. parametrii fluxului (debite, temperaturi, presiuni, natura fluxului);

b. variabilele de reglare a fluxului care reprezintă proprietatea fizică şi chimică a fluxurilor respective.

Calculul matematic de simulare constă în prezicerea parametrului fluxului la ieşire, cînd se cunosc parametrii fluxului la intrare şi parametrii blocului funcţional.

Pentru a se face această precizare, se folosesc cele două categorii de relaţii:

1. Relaţii analitice deduse din legile fizice şi chimice caracteristice procesului de transformare a materiei şi energiei în blocul funcţional respectiv.

2. Relaţii statistice care arată corelaţia dintre parametrii de ieşire şi cei de intrare, dedusă în cadrul operaţiei de identificare.

Institutul Niohim Harcov a publicat pentru diferite blocuri funcţionale specifice industriei sodei calcinate relaţiile analitice de bază precum şi relaţiile statistice specifice liniei de 200.000 t/an Na_2CO_3 brut.

În cadrul activităţii de elaborare a subrutinelor au fost folosite aceste relaţii făcînd corectarea coeficienţilor numerici pentru condiţiile reale de la Uzinele de sodă nr. 2 şi 3 — Govora.

Valoarea coeficienţilor numerici din cadrul funcţiilor de transfer specifice diferitelor canale informaţionale a fost verificată cu ajutorul unui simulator analogic pneumatic cu 8 blocuri operaţionale, ce a fost livrat de firma Taylor pentru Uzina de sodă nr. 2 Govora.

Întrucît Uzina de sodă nr. 3—Govora are regulatoare electronice, apare necesitatea construirii unui simulator analogic electronic care să permită simularea buclelor de reglare de pe diferite fluxuri tehnologice şi energetice din cadrul acestei uzine.

Se aminteşte faptul că între variabilele de control ale blocurilor funcţionale au fost introduse informaţii privind preţul de revenire a subproduselor var, bioxid de carbon, bicarbonat de sodiu, sodă calcinată, sodă caustică lichidă, şi sodă caustică topită.

Aceste preţuri de revenire au impus regruparea blocurilor funcţionale pe microsisteme de producţie care sînt capabile să livreze un semifabricat sau un produs vandabil ca cesiune internă sau produs planificat.

Calculul operativ al preţului de cost utilizează o schemă de circulaţie a elementelor de preţ de cost (consumuri specifice şi preţuri unitare arătate în fig. 4).

Circulaţia informaţiilor privind elementele preţului de cost plecînd de la graful microsistemelor de producţie au fost scrise în matricele caracteristice acestui graf şi, prin înmulţirea acestor matrice de costuri, se obţin cu ajutorul calculatorului electronic,

Există, deci, o matrice de structură care definește arcele grafului echivalent schemei tehnologice, în ipoteza că există recirculări de amoniac și bioxid de carbon.

Existența recirculărilor implică folosirea unor procedee de calcul iterative la fiecare etapă de calcul

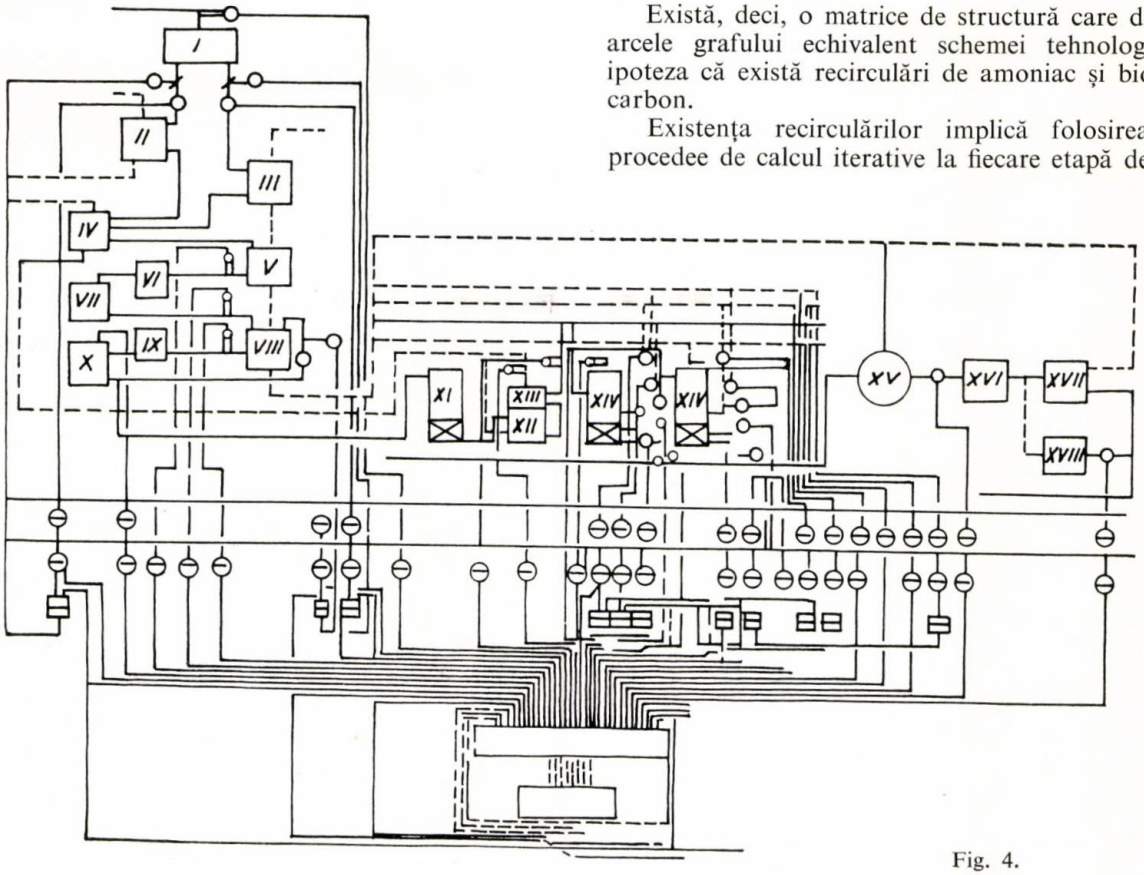


Fig. 4.

prețul de revenire și abaterile față de prețul de cost planificat.

Scoaterea în evidență a cauzelor abaterii față de indicatorii tehnico-economici avizați permite analiza politicii și strategiei adoptate în exploatarea uzinei de sodă respective.

În concluzie, rezultă că modelul de simulare tehnico-economică a uzinei de sodă folosește două categorii de rutină:

a. Rutine de transformare a informațiilor de inginerie chimică
b. Rutine de colectarea și prelucrarea informațiilor economice.

Aceste subrutine care stau la baza simulării instalației de sodă au fost simbolizate cu aceleași litere ca blocurile funcționale și de aceea, schema de prelucrare a informațiilor este identică cu schema tehnologică a sistemului de producție bazată pe blocuri funcționale. În cadrul fiecărui subprogram, fiecare parametru a primit un număr de cod care permite simbolizarea canalului de informații, fiindcă parametrul de ieșire a unui bloc funcțional este parametru de intrare pentru blocurile legate în serie.

Sensul de trecere a materialelor și formelor de energie este și direcția de integrare a informațiilor tehnice economice privind procesul simulat.

Această ordine ascedentă este scrisă în tabloul de fabricație și codificarea s-a făcut pentru a oglindi această succesiune.

Matricea procesului este baza de simulare a structurii topologice, și ca în cazul balanței Leontieff între ramuri, fiecare flux capătă semnul plus sau minus, după cum este flux de intrare sau de ieșire. schimbînd parametrii fluxurilor de informații (debite, presiuni, temperaturi, compoziții etc.).

Calculul se începe în ipoteza debitului zero de recirculare și se continuă pînă ce diferența dintre două iterații nu mai este semnificativă.

Baza programului de simulare rămîne bilanțul de materiale și bilanțul termic total, care au fost realizate sub formă de produse între vectori și matrice, ca în cazul balanței între ramuri a lui Leontieff, greutățile mari survenind în alegerea coeficienților tehnologici aij.

Modelele utilajelor de bază specifice industriei sodei amoniacale au fost clasificate în funcție de procesul unitar pe care îl analizează și sînt simbolizate astfel:

MIXER — model de amestec cu subvazicate
1) amestec gaz-gaz;
2) amestec gaz-lichid;
3) amestec lichid-lichid;
4) amestec solid-lichid.

Scopul acestei rutine este determinarea concentrațiilor și temperaturilor medii, în ipoteza comportării ideale a fluidelor și a unei capacități calorifice constante.

Fiecare subrutină are trei variante:
a) reacție exotermă;
b) reacție endotermă;
c) fără degajare de căldură.

A doua grupă de subrutine se referă la transportul gazelor, lichidelor și solidelor prin compresoare, pompe și dispozitive de transportat și ridicat, ele fiind utilizate pentru determinarea consumului specific de energie pentru deplasarea fluidelor și reac-

tanților în instalația de producere a sodei, cu un anumit mod de amplasare relativă a utilajelor.

A treia categorie de subrutine s-a referit la focarele industriale în care se arde gazul metan, pentru a se obține calcinarea bicarbonatului de sodiu sau topirea sodei caustice.

A patra categorie de subrutină s-a referit la schimbătoare de căldură pentru cele două cazuri:

a. Răcitoare;

b. Preîncălzitoare — de suprafață, — de amestec.

Un caz particular în cazul schimbătoarelor de căldură a fost considerat cazanul recuperator pentru bateria de topire a sodei caustice care asigură valorificarea resurselor energetice secundare, pentru a se obține abur tehnologic. Se intenționează compararea variantei de preîncălzirea optimă a aerului de combustie cu varianta producerii aburului tehnologic, prin răcirea gazelor arse la bateria de topire și la calcinator, în condițiile actuale de reducere a consumului de gaz metan.

Sînt în curs de elaborare subrutinele pentru coloanele de carbonatare, considerate ca reactoare specifice industriei sodei după procedeul amoniacal și a căror funcționare trebuie intensificată.

Calculul cu ajutorul mașinilor electronice de calcul a concentrațiilor și temperaturilor optime pe înălțimea coloanelor de carbonatare și a altor utilaje din schema tehnologică a uzinelor de sodă s-a dovedit complex.

Metodele Newton Raphson au fost aplicate tehnologiei acidului sulfuric și a trebuit să fie modificate, pentru a se aplica tehnologiei sodei amoniacale.

Secțiile de absorbție — distilație se propun a fi simulate cu ajutorul unei subrutine de transfer de masă și căldură, folosind, în acest scop, lucrările de doctorat recente a unor specialiști din cadrul institutelor IPRAN și IPROCHIM.

Se remarcă, încă o dată, necesitatea concentrării tuturor forțelor ce pot face analiza operațională pe tema simulării tehnologiei sodei amoniacale, sub conducerea catedrei de substanțe anorganice de la Institutul politehnic Iași.

Subprogramul pentru prețul de revenire pe faze a fost elaborat în colaborare cu Centrul de calcul economic și cibernetică economică București și, în parte, testat de calculatorul IBM 360/40, în cadrul unei bănci de date pentru produsele sodice.

Aceste subprograme trebuie integrate în programul de simulare, considerînd că există parametri care au o evoluție obligată în lungul procesului tehnologic și din care citățm:

— concentrații de amoniac și bioxid de carbon;
— temperaturile;
— presiunile;
— costurile;
— consumurile specifice de energie cumulate.

Aceste profile de concentrații, temperaturi și presiuni au fost introduse în memoria calculatorului de proces ca solwert și comparate, continuu sau periodic, cu valorile realizate istwert, pentru a se constata abaterile care condiționează deciziile operatorului chimist sau inginerului proiectant de noi instalații de sodă.

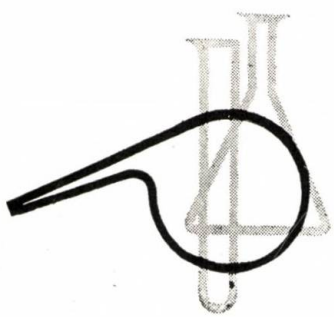
În viitor, se intenționează simularea blocurilor funcționale ca reactoare adiabatice cu curgere de tip piston, pentru ca prin rezolvarea sistemelor de ecuații diferențiale specifice prin procedeul Runge Kutta să se găsească condițiile de optimizare.

Toate aceste calcule urmează să fie verificate practic pe măsurători la Uzina de sodă nr. 3-Govora, iar la interpretarea datelor se contează pe prezența studenților și a cadrelor didactice de la Institutul politehnic Iași, de diferite specialități (inginerie chimică, automatizări, termotehnică) constituită într-un colectiv de cercetare complex.

Această activitate de cercetare în ingineria chimică legată de o tehnologie concretă, apare azi cu atît mai necesară, cu cît se cere intensificarea proceselor tehnologice la uzinele de sodă existente și deci, trecerea de la programele de simulare tip Tester la programele de simulare Sizer (de dimensionare) și chiar la programe de tip Statis, care să coreleze sintetic ansamblul de instalații tehnologice și pe platforme industriale (ex. Rm. Vîlcea), cînd ele se comportă aleatoriu.

Bibliografie

1. Shannon, P. T. Simularea pe calculator a instalațiilor de acid sulfuric. CET nr. 7 iulie 1966, p. 49—59.
2. Shannon, P. T. The PACER System manual U.S.A. Hanower, N.H. 1966.
3. Mosier, H. S. PACER a Digital Computer Executive Program for Process simultation and design. U.S.A. Turdue University Lafayette Ind. 1966.
4. Steward, D. G. A. Survey of Computer Aided Chemical Process Design Massachusette Institute of Technology 1967, U.U.S. Cambridge Massachusetts.
5. Crowe, C. M. Chemical Plant Simulation Prentice Hall Engleword Cliffs, N. J., 1971.



E. Niculescu-Mizil, L. Badea, şi I. Belcea

Determinarea duratei optime de exploatare a unui utilaj chimic, prin programare dinamică

Cerinţele mereu crescînde pentru produse de calitate superioară într-o gamă largă de sortimente şi la preţuri competitive impune modernizarea continuă a instalaţiilor chimice în funcţiune sau schimbarea soluţiilor de proiectare la instalaţiile în curs de realizare.

Modernizarea unei instalaţii în funcţiune prezintă, în majoritatea cazurilor, avantaje importante faţă de soluţia realizării unei instalaţii noi datorită, în special, următoarelor condiţii:

— utilizarea judicioasă a amplasamentului;

— folosirea unor surse de utilităţi, a atelierelor de reparaţii şi întreţinere şi a serviciilor de exploatare existente pe platforma respectivă;

— existenţa unui personal calificat care cunoaşte tehnologia instalaţiei.

În cele mai multe cazuri, decizia de modernizare a unei instalaţii chimice se adoptă prin compararea, la un moment dat, a situaţiei rezultate în urma modernizării instalaţiei cu cea iniţială şi nu la un moment optim determinat printr-o analiză dinamică a beneficiului realizat în cele două situaţii menţionate aşa cum ar fi mai normal pentru a determina eficienţa maximă rezultată prin înlocuirea utilajelor.

Concomitent cu calculul indicatorilor tehnico-economici ai instalaţiei modernizate, este necesar să se determine şi momentul optim de înlocuire a utilajelor de bază (respectiv durata optimă de exploatare a acestora), ţinînd seama de performanţele utilajelor în funcţie de uzura lor în timp, de cheltuielile cauzate de achiziţia utilajelor noi şi de modificările necesare în instalaţie pentru montajul acestora.

Pentru determinarea duratei optime de exploatare a utilajelor, se propune, în cadrul prezentei lucrări, adoptarea criteriului beneficiului maxim obţinut în două variante: menţinerea utilajelor în exploatare sau înlocuirea acestora cu altele noi (S).

Ecuaţiile care permit determinarea beneficiului maxim cumulat realizat în instalaţie prin menţinerea sau înlocuirea utilajelor, în conformitate cu principiul programării dinamice, sînt:

a) Pentru procesul cu un stadiu:

$$f_{N=1}(t) = \max \begin{cases} p(t) - c(t) & \text{menţinere} \\ r(t) - i(t) + p(o) - c(o) & \text{înlocuire } (S) \end{cases} \quad (1)$$

b) Pentru procesul cu N stadii:

$$f_N(t) = \max \begin{cases} p(t) - c(t) + f_{N-1}(t+1) & \text{menţinere} \\ r(t) - i(t) + p(o) - c(o) + f_{N-1}(1) & \text{înlocuire } (S) \end{cases} \quad (2)$$

t este vechimea în exploatare a utilajelor;

N — numărul de stadii rămase pînă la înlocuirea utilajelor;

$p(t)$ — valoarea producţiei marfă realizată cu utilajele cu vechimea t;

$c(t)$ — cheltuielile efectuate pentru producţia marfă realizată cu utilajele cu vechimea t;

$r(t)$ — valoarea utilajelor cu vechimea t în cazul revînzării acestora;

$i(t)$ — valoarea investiţiei pentru utilajele noi;

$p(o)$ — valoarea producţiei marfă realizată cu utilajele noi;

$c(o)$ — cheltuielile efectuate pentru producţia marfă realizată cu utilajele noi;

$f_1(t)$ — beneficiul maxim cumulat obţinut cu utilajele care la începutul stadiului 1 au avut vechimea t;

$f_N(t)$ — beneficiul maxim cumulat obţinut cu utilajele care la începutul stadiului N au avut vechimea t;

$f_{N-1}(t+1)$ — beneficiul maxim cumulat obţinut cu utilajele care la începutul stadiului N-1 au avut vechimea $t+1$;

$f_{N-1}(1)$ — beneficiul maxim cumulat obţinut cu utilajele care la începutul stadiului N-1 au avut vechimea 1.

Partea superioară a ecuaţiilor (1) şi (2) reprezintă beneficiul maxim cumulat obţinut prin menţinerea utilajelor, iar partea inferioară — beneficiul maxim cumulat obţinut prin înlocuirea utilajelor vechi cu altele noi.

În aplicaţiile curente se estimează diminuarea în timp a beneficiului pe baza datelor statistice din instalaţia respectivă sau instalaţii similare şi, de asemenea, variaţia preţului de achiziţie a utilajelor noi pe baza datelor de conjunctură.

Durata optimă de exploatare a utilajelor rezultă din calculul valorilor funcţiei $f_N(t)$ pentru fiecare stadiu ($N = 1, 2, \ldots, N$) la diferite valori ale mărimii t ($t = 0,1,2,\ldots$) şi corespunde stadiului pentru care decizia de înlocuire se ia la starea t cu valoarea minimă.

Deoarece datele privind scăderea în timp a beneficiului instalaţiei, respectiv variaţia preţului de vînzare şi a preţului de cost al produselor rezultate, variaţia preţului de achiziţie al utilajelor şi performanţele utilajelor noi nu sînt cunoscute iniţial cu exactitate, este necesar ca problema să se analizeze în mai multe etape, şi anume:

— calculul valorilor funcţiei $f_N(t)$ pe baza datelor iniţiale estimate, cu scopul determinării duratei aproximative de exploatare a utilajelor;

Tabela 1

$fN(t)$	t										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$f_1(t)$	7,5	7,5	7,5	6,7	6,0	5,2	4,5	3,7	3,0	2,2	1,5
$f_2(t)$	15,0	15,0	14,2	12,7	11,2	9,7	8,2	6,7	5,2	3,7	3,0S
$f_3(t)$	22,5	21,7	20,2	18,0	15,7	13,5	12,1S				
$f_4(t)$	29,2	27,7	25,5	22,5	19,6S						
$f_5(t)$	35,2	33,0	30,0	26,4	25,6S						
$f_6(t)$	40,5	37,5	33,9	32,4	31,6	30,9	30,1	29,7S			
$f_7(t)$	45,0	41,4	39,9	38,4	36,9	35,4	34,6S				
$f_8(t)$	48,9	47,4	45,9	43,6	41,4	39,8	39,1	38,3	37,7S		
$f_9(t)$	54,9	53,4	51,1	48,1	45,8	44,9S					
$f_{10}(t)$	60,9	58,6	55,6	52,6	51,3S						
$f_{11}(t)$	66,2	63,1	60,1	58,1	57,3	56,6	55,8	55,3S			
$f_{12}(t)$	70,7	67,6	65,6	64,1	62,5	61,1	60,2S				
$f_{13}(t)$	75,1	73,1	71,6	69,3	67,1	65,5	64,7	64,3S			
$f_{14}(t)$	80,6	79,1	76,8	73,8	71,5	70,6S					
$f_{15}(t)$	86,6	84,3	81,3	78,2	77,0S						
$f_{16}(t)$	91,8	88,8	85,7	83,7	83,0	82,2	81,5	81,0S			
$f_{17}(t)$	96,3	93,2	91,2	89,7	88,2	86,7	85,9S				
$f_{18}(t)$	100,7	98,7	97,2	95,0	92,7	91,2	90,4	89,9S			
$f_{19}(t)$	106,2	104,7	102,5	99,5	97,2	96,2S					
$f_{20}(t)$	112,2	110,0	107,0	103,9	102,6S						

— reactualizarea calculelor în măsura obținerii de date mai exacte din instalația analizată sau pe bază de studii de conjunctură și corectarea, în consecință, a deciziei inițiale.

În etapa de calcul preliminară se pot adopta dimensiuni mari ale stadiului și stării procesului (de exemplu, 1 an), în timp ce în etapele de reactualizare a calculelor este nevoie de adoptarea unor dimensiuni mai mici (de exemplu, o lună sau un trimestru), funcție de precizia de calcul necesară.

Exemplu:

Se consideră o instalație chimică în curs de modernizare prin schimbarea utilajelor de bază, la care beneficiul anual se estimează că scade, începînd cu anul al treilea de funcționare, cu 10%.

În primii doi ani de funcționare, beneficiul a rămas constant.

Se estimează că valoarea investiției pentru achiziționarea de utilaje noi crește anual cu 5%.

Utilajele înlocuite nu pot fi revîndute.

Se cere să se determine durata optimă de exploatare a utilajelor instalației, ținînd seama de variația în timp a beneficiului și a valorii investiției.

Datele inițiale:

Valoarea producției marfă: 300.000 mii lei/an;
Cheltuielile de producție: 150.000 mii lei/an; ;
Producția marfă: 20.000 t produs/an;

Valoarea investiției pentru achiziționarea de utilaje noi (inclusiv cheltuielile cauzate de înlocuirea utilajelor vechi cu altele noi):

160.000 mii lei;

Valoarea utilajelor folosite: 0 lei.

1. Beneficiul realizat în primii doi ani de funcționare:

$$p(o)\text{-}c(o) = \frac{300.000 - 150.000}{20.000} = 7{,}5 \text{ mii lei/t produs};$$

2. Valoarea investiției pentru utilajele noi:

$$i(t) = \frac{160.000}{20.000} = 8 \text{ mii lei/t produs};$$

3. Valorile beneficiului maxim cumulat (în mii lei/t produs) au fost calculate cu ajutorul ecuațiilor (1) și (2), ținînd seama de scăderea valorii $p(t) - c(t)$ și de creșterea valorii $i(t)$ în timp, conform datelor problemei.

Stadiul (N) și unitatea de stare (t) a procesului au fost considerate 1 an.

Calculele au fost efectuate cu un calculator electronic, cu ajutorul unui program scris în ALGOL 1204.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 1, sub forma valorilor funcției $f_N(t)$ pentru $N = 1,2...$ și $t = 0, 1, 2,...$

Linia continuă separă valorile beneficiului maxim cumulat, valori obținute în cazul menținerii utilajelor de cele obținute prin înlocuirea acestora (care au fost notate cu S).

Durata optimă de exploatare a utilajelor rezultă pe baza datelor din tabela 1.

Astfel, dacă se consideră că exploatarea instalației cu utilaje noi începe în stadiul 20, utilajele noi folosite începînd cu stadiul 20 trebuie înlocuite la începutul stadiului 15. În continuare utilajele noi vor fi exploatate începînd cu stadiul 15 pînă la începutul stadiului 10 și începînd cu stadiul 10 pînă la începutul stadiului 5, după care trebuie înlocuite din nou.

Bibliografie

1. Badea, L. și Niculescu-Mizil E. Rolul factorilor economici în activitatea de modelare matematică a proceselor chimice — comunicare prezentată la Simpozionul de ingineria proceselor chimice, Piatra Neamț, 26—30 sept. 1973;
2. Roberts, S. M., Dynamic Programming in Chemical Engineering and Process Control, Academic Press, New York, London, 1964.

ABONAȚI-VĂ

PENTRU ANUL 1974

LA

REVISTA DE CHIMIE LEI 200 (apariție lunară)

Abonamentele se primesc pe adresa: CENTRUL DE DOCUMENTARE AL INDUSTRIEI CHIMICE, București, Calea Plevnei nr. 139, Sectorul VII, telefon 49.22.60 în contul de virament nr. 640.302.14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala sectorului VII.

Costul unui abonament anual individual pentru cadre tehnice, didactice, studenți etc. lei 30.

V. Radcenco

Influența pierderilor provocate de ireversibilitate asupra economicității instalațiilor de lichefiere și separare a gazelor

Dezvoltarea rapidă a tehnicii temperaturilor joase și aplicarea ei pe scară tot mai largă în chimie, metalurgie și construcția de mașini a făcut ca în ultimii ani să crească în mod considerabil interesul pentru instalațiile și procesele care permit obținerea acestor temperaturi. De o atenție deosebită se bucură domeniul de temperaturi al hidrogenului și heliului lichid, deoarece la aceste temperaturi sînt create condițiile necesare funcționării aparaturii utilizate în radioelectronică (amplificatoare cuantice), tehnica de calcul (criotronul), energetica atomică și în construcția rachetelor.

Obținerea industrială a temperaturilor joase are la bază destinderea adiabatică a gazului care poate fi efectuată prin două metode, și anume:

— fără efectuare de lucru mecanic, metodă care utilizează scăderea temperaturii gazului prin laminare adiabată în domeniul efectului Joule-Thomson pozitiv;

— cu efectuare de lucru mecanic prin destinderea gazului într-un detentor cu piston sau turbodetentor.

Din punct de vedere termodinamic, cea de a doua metodă permite obținerea frigului într-un mod mai eficient, pierderile provocate de ireversibilitatea

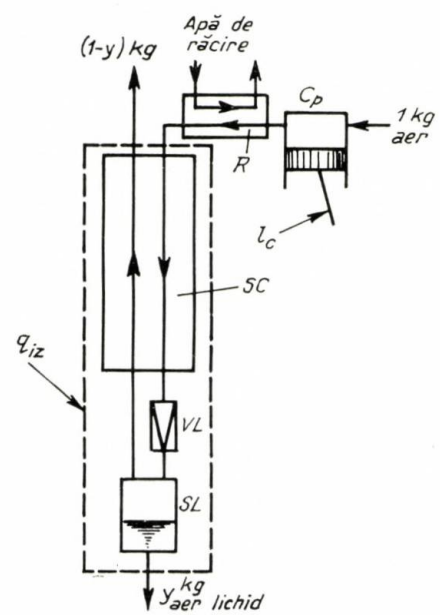


Fig. 1

proceselor de lucru ale instalațiilor de lichefiere și separare a gazelor echipate cu detentoare fiind sensibil mai reduse decît cele care caracterizează instalațiile bazate numai pe laminare. Pentru a sublinia acest lucru, în continuare, sînt analizate, prin prisma ireversibilității, procesele de lichefiere a aerului, axate pe procedeele Linde și Claude-Heilandt. O asemenea analiză poate constitui o fundamentare teoretică mai riguroasă a metodelor actuale de proiectare a instalațiilor de lichefiere și separare a gazelor.

Studiul teoretic care urmează a fi dezvoltat pornește de la premisa că economicitatea oricărui tip de instalație termică sau frigorifică este condiționată, în ultimă instanță, de valorile pierderilor provocate de ireversibilitatea internă și externă a proceselor de lucru care se desfășoară în instalația considerată. Pentru determinarea acestor pierderi, este necesar să se aplice nu numai ecuația bilanțului energetic, ci și consecințele celui de al doilea principiu al termodinamicii. Aceasta presupune utilizarea pe scară largă a entropiei și aplicarea teoremei Gouy-Stodola [1], [2] cu privire la valoarea pierderii Π_{ir} cauzate de ireversibilitatea internă a unui proces termodinamic:

$$\Pi_{ir} = T_0 \, \Delta S_{ir} \qquad (1)$$

unde T_0 este temperatura mediului ambiant, iar ΔS_{ir}, creșterea entropiei agentului ca urmare a ireversibilității interne a procesului considerat.

Bilanțul pierderilor datorită ireversibilității proceselor de lucru ale instalației tip Linde.

Schema de principiu a instalației de lichefiere prin laminare este arătată în figura 1, iar procesele de lucru sînt reprezentate în diagrama *T-s*, arătată în figura 2.

După efectuarea comprimării în compresorul C_p (linia convențională 1-*c*) și a răcirii izobare în răcitorul *R* pînă la temperatura mediului ambiant T_0 (procesul *c*-2), aerul comprimat cu starea 2 este, în continuare, răcit în schimbătorul de căldură *SC* (procesul 2—3), după care urmează laminarea în ventilul *VL* (procesul *3—4*). La ieșirea din ventil fracțiunea lichidă a aerului saturat cu starea *4'* este evacuată din separatorul de lichid *SL*, iar cea uscată cu starea *4''* este dirijată în schimbătorul de căldură, unde se încălzește izobar de la temperatura de saturație T_s pînă la o temperatură T_5 inferioară temperaturii $T_1 = T_0$ cu valoarea ΔT_n (procesul *4''—5*); în acest proces are loc răcirea aerului furnizat de

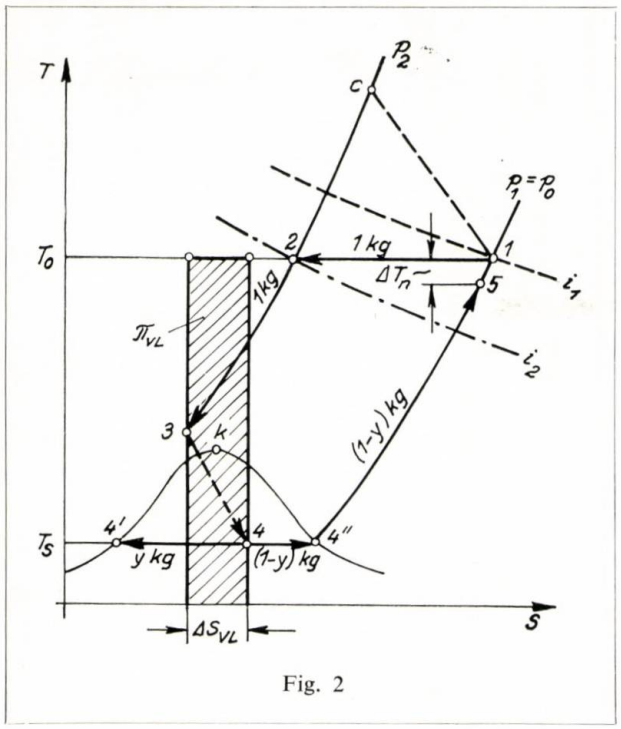


Fig. 2

compresor. Diagrama de variație a temperaturilor în schimbătorul de căldură care funcționează în contracurent este arătată în figura 3. Presupunînd 1 kg de aer comprimat și notînd cu y kg fracțiunea de aer lichid obținut, rezultă că (1-y) kg aer se vor deplasa în schimbătorul de căldură, pentru a răci 1 kg de aer furnizat de compresor. Diferența de temperatură $\Delta t_n = 3 \ldots 5$ grd la capătul cald al schimbătorului de căldură este, evident, necesară pentru realizarea transferului de căldură. În timpul funcționării instalației apar pierderi de frig, datorită imperfecțiunii izolației care se ridică la $q_{iz} = 2 \ldots 8$ kJ/kg.

Pentru determinarea fracțiunii de aer lichid, se aplică ecuația bilanțului energetic conturului reprezentat cu linie întreruptă (fig. 1) și se obține:

$$q_{iz} = y \cdot i_{4'} + (1 - y)\ i_5 - i_2 \tag{2}$$

Rezultă imediat:

$$y = \frac{i_5 - i_2 - q_{iz}}{i_5 - i_{4'}} = \frac{i_1 - i_2 - (i_1 - i_5) - q_{iz}}{i_1 - i_{4'} - (i_1 - i_5)} \tag{3}$$

Notînd cu:

$\Delta i_T = i_1\text{-}i_2$ efectul izotermic de laminare;
$\Delta i_n = i_1\text{-}i_5$ diferența de entalpie corespunzătoare diferenței de temperatură ΔT_n;
$\Delta i_l = i_1\text{-}i_4$. scăderea entalpiei necesară pentru realizarea efectului de lichefiere:

se obține:

$$y = \frac{\Delta i_T - \Delta i_n - q_{iz}}{\Delta i_l - \Delta i_n} \tag{4}$$

Datorită aportului de căldură din exterior și ireversibilității proceselor de lucru, entropia sistemului termodinamic precizat de conturul definit mai sus (fig. 1) crește cu valoarea:

$$\Delta S = \Delta S_{Qiz} + \Sigma \Delta S_{ir} \tag{5}$$

Ținînd seama că $Q_{iz} = \Delta I$, după amplificarea relației (5) cu T_o, se obține:

$$Q_{iz} - T_o\ \Delta S_{Qiz} = \Delta I - T_o\ \Delta S + T_o \Sigma \Delta S_{ir} \tag{6}$$

Se notează cu:

$$E_{Qiz} = Q_{iz} - T_o \Delta S_{Qiz} \tag{7}$$

exergia căldurii schimbate de sistem cu exteriorul;

$$\Delta E = \Delta I - T_o \Delta S = E_{4'} + E_5 - E_2 \tag{8}$$

variația exergiei sistemului considerat;

$$\Sigma \Pi_{ir} = T_o \Sigma \Delta S_{ir} = \Pi_{VL} + \Pi_{SC} \tag{9}$$

suma pierderilor provocate de ireversibilitatea proceselor de laminare și de transfer de căldură la diferență finită variabilă de temperatură în ventilul și schimbătorul de căldură al instalației.

În consecință, se obține:

$$E_2 = E_{4'} + E_5 - E_{Qiz} + \Pi_{VL} + \Pi_{SC} \tag{10}$$

Termenii din ultima expresie au următoarele semnificații:

$$E_2 = 1.\ e_2 = i_2 - i_o - T_o\ (s_2 - s_o) = |\ l_{iz_o} \tag{11}$$

ceea ce reprezintă lucrul mecanic izotermic de comprimare a gazului la temperatura mediului ambiant de la presiunea $p_1 = p_0$ la p_2;

$$E_{4'} = y e_{4'} = y\ [i_{4'} - i_o - T_o\ (s_{4'} - s_o)] = |\ E_{Ql}\ | \tag{12}$$

are semnificația exergiei căldurii preluate de y kg de aer lichid într-un proces izobar de vaporizare-încălzire 4'—4''—1, mărime care reprezintă efectul util;

$$E_5 = (1 - y)\ e_5 = (1 - y)\ [i_5 - i_o - T_o\ (s_5 - s_o)] = \Pi_n \tag{13}$$

precizează exergia pierdută datorită încălzirii incomplete a aerului în schimbătorul de căldură pînă la temperatura $T_5 = T_o - \Delta T_n$;

$$-E_{Qiz} = |\ E_{Qiz}\ | = \Pi_{Qiz} \tag{14}$$

constituie exergia pierdută datorită izolării imperfecte a instalației.

Rezultă deci, că:

$$|\ l_{izo}\ | = |\ E_{Ql}\ | + \Pi_{VL} + \Pi_{SC} + \Pi_n + \Pi_{Qiz} \tag{15}$$

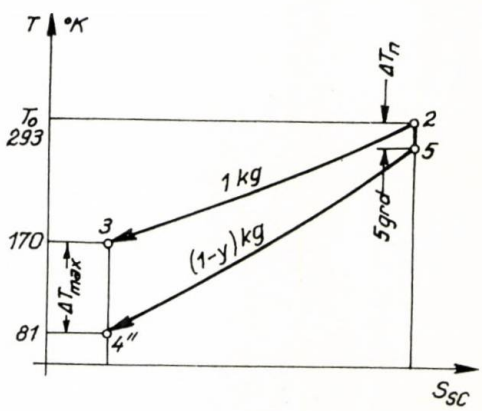


Fig. 3

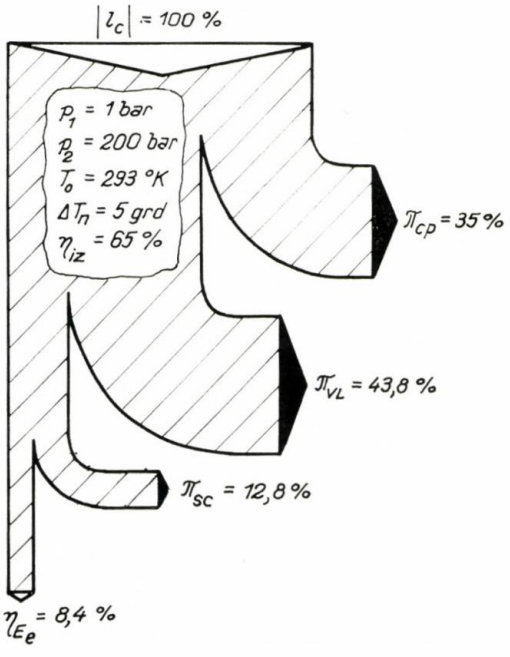


Fig. 4

Semnificaţia fizică a relaţiei obţinute constă în aceea că lucrul mecanic izotermic specific de comprimare la temperatura mediului ambiant se regăseşte parţial în efectul util (exergia căldurii preluate de y kg de aer lichid), restul servind la acoperirea pierderilor datorită ireversibilităţii interne $\Pi_i = \Pi_{VL} + \Pi_{SC}$ şi externe $\Pi_e = \Pi_n + \Pi_{Qiz}$ ale instalaţiei.

Dacă se urmăreşte şi evidenţierea pierderilor provocate de compresorul instalaţiei care consumă un lucru mecanic l_c superior celui minim l_{iz_o}, se poate recurge la introducerea randamentului izotermic al compresorului:

$$|l_c| = \frac{|l_{iz_o}|}{\eta_{iz}} = |l_{iz_o}| + \Pi_{cp} \tag{16}$$

unde Π_{cp} reprezintă pierderile de exergie care revin compresorului.

Corelînd relaţiile (15) şi (16), se obţine:

$$|l_c| = |E_{Q_l}| + \Pi_{cp} + \Pi_{VL} + \Pi_{SC} + \Pi_n + \Pi_{Qiz} \tag{17}$$

Pentru a preciza ponderea diferitelor pierderi în lucrul mecanic consumat, se raportează ecuaţia (17) la l_c:

$$1 = \eta_{E_e} + \pi_{cp} + \pi_{VL} + \pi_{SC} + \pi_n + \pi_{Q_{iz}} \tag{18}$$

unde:

$$\eta_{E_e} = \frac{|E_{Ql}|}{|l_c|} = 1 - \sum_{j=1}^{5} \pi_j \tag{19}$$

reprezintă randamentul exergetic efectiv al instalaţiei, iar π_j ponderea unei pierderi oarecare în l_c.

În continuare, se procedează la precizarea fiecărei pierderi în parte:

— pierderea provocată de compresor:

$$\left.\begin{aligned} &\Pi_{cp} = |l_c| - |l_{iz_o}| = (1 - \eta_{iz})\,|l_c| \\ \text{iar:}\quad &\pi_{cp} = \frac{\Pi_{cp}}{|l_c|} = 1 - \eta_{iz} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

— pierderea cauzată de laminare [5]:

$$\left.\begin{aligned} &\Pi_{VL} = T_0 (s_4 - s_3) = T_0 \Delta s_{VL} \\ \text{iar:}\quad &\pi_{VL} = \frac{\Pi_{VL}}{|l_c|} \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

— pierderea care însoţeşte transferul de căldură este precizată de diferenţa variaţiilor de exergie ale celor două cantităţi de aer care evoluează în schimbătorul de căldură:

$$\left.\begin{aligned} &\Pi_{sc} = E_4'' - E_5 - (E_3 - E_2) = (1-y)\,(e_4'' - \\ &\qquad - e_5) - (e_3 - e_2) \\ \text{iar,}\quad &\pi_{sc} = \frac{\Pi_{sc}}{|l_c|} \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

— pierderea cu exergia evacuată din instalaţie datorită încălzirii incomplete:

$$\left.\begin{aligned} &\Pi_n = E_5 = (1 - y)\, e_5 \\ \text{iar,}\quad &\pi_n = \frac{\Pi_n}{|l_c|} \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

— pierderea datorită imperfecţiunii izolaţiei schimbătorului de căldură:

$$\Pi_{Q_{iz}} = |\theta_{E23}|\, q_{iz} + (1 - y)\,|\theta_{E4''5}|\, q_{iz}$$

unde

$$|\theta_{E23}| = T_0 \frac{s_2 - s_3}{i_2 - i_3} - 1; \qquad |\theta_{E4''5}| = T_0 \frac{s_5 - s_4''}{i_5 - i_4''} - 1 \tag{24}$$

reprezintă factorii exergetici medii de temperatură ai celor două cantităţi de aer care schimbă căldură.

Deci,

$$\pi_{iz} = \frac{\Pi_{Qiz}}{|l_c|} \tag{25}$$

Aplicaţie numerică. Pe baza metodologiei expuse, a fost întocmit bilanţul exergetic al unei instalaţii de lichefiere a aerului tip Linde, caracterizată prin: $p_1 = p_0 = 1$ bar, $p_2 = 200$ bar, $\Delta T_n = 5$ grd, $\eta_{iz} = 65\%$ în ipoteza $t_0 = +20°C$, neglijîndu-se schimbul de căldură cu exteriorul. Bilanţul pierderilor provocate de ireversibilitate este arătat în figura 4.

Se constată că pierderile cele mai importante revin ventilului de laminare ($\pi_{VL} = 43{,}8\%$) şi compresorului ($\pi_{cp} = 35\%$). Procesul de laminare este însoţit de pierderi atît de mari datorită temperaturii iniţiale $T_3 = 170°K$, relativ ridicate, în raport cu cea de saturaţie $T_s = 81°K$. Pierderile datorită ireversibilităţii transferului de căldură ($\pi_{SC} = 12{,}8\%$) sînt destul de ridicate, ca o consecinţă a diferenţei finite importante de temperatură care condiţionează acest transfer (fig. 3). Pierderea cu exergia evacuată din instalaţie π_n este practic neglijabilă.

Datorită valorilor mari ale pierderilor, instalaţia Linde este caracterizată printr-un grad de perfecţiune foarte redus şi anume $\eta_{Ee} = 8{,}4\%$ fracţiunea lichefiată fiind $y = 7{,}8\%$.

Pentru îmbunătăţirea economicităţii acestei instalaţii s-a acţionat pe mai multe direcţii, una dintre ele fiind legată de reducerea diferenţei de temperatură la capătul rece al schimbătorului de căldură

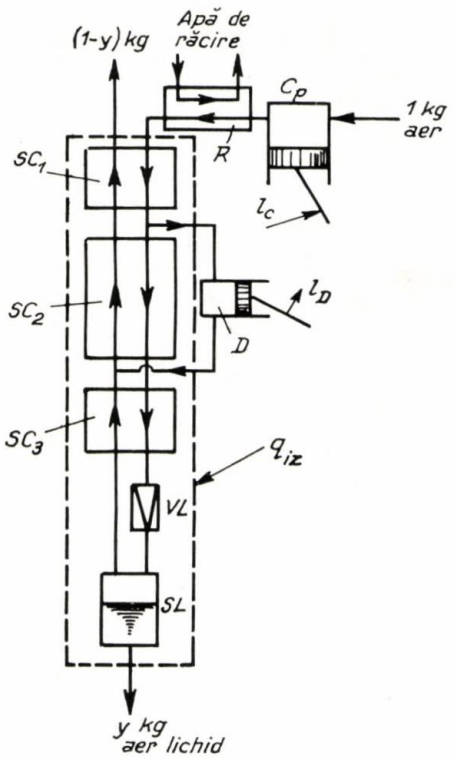


Fig. 5

prin introducerea în schemă a unei instalații frigorifice cu amoniac sau freon. În acest mod, diferența de temperatură ΔT_{max} poate fi redusă de la 89 grd (fig. 3) la 77 grd, ceea ce duce la realizarea unui randament exergetic $\eta_{Ee} = 10\ldots 11\%$ și a unei fracțiuni lichefiate $y = 17\ldots 18\%$.

Bilanțul pierderilor datorită ireversibilității proceselor de lucru ale instalației tip Claude-Heilandt

Schema de principiu a acestei instalații prevăzute cu detentor cu piston este arătată în figura 5, iar procesele de lucru sînt reprezentate în diagrama *T-s* din figura 6.

În acest procedeu de lichefiere, aerul, după ce este comprimat în compresorul C_p și răcit în răcitorul *R*, își reduce temperatura în schimbătorul de căldură SC_1 (procesul *2—6*). Din acest moment, o fracțiune (1-M) kg este dirijată în detentorul *D*, unde se destinde producînd lucru mecanic (procesul *6—7*). Restul aerului și anume *M* kg se răcește în schimbătorul de căldură SC_2 (procesul *6—8*) și apoi, în continuare, în ultimul schimbător de căldură SC_3 (procesul *8—3*). Cu starea *3*, aerul este laminat în ventilul *VL* (procesul *3—4*). Fracțiunea *y* kg aer lichid cu starea *4'* obținut este evacuată din separatorul de lichid *SL*, iar cea uscată (*M-y*) kg cu starea *4"* este introdusă în schimbătorul SC_3 unde se încălzește (procesul *4"—7*). La ieșirea din acest schimbător cantitățile (*M-y*) kg și (1-M) kg care părăsesc schimbătorul SC_3 și detentorul *D* la aceiași parametri pătrund în schimbătorul SC_2. Cantitatea (1-*y*) kg rezultată se încălzește, în continuare, în acest schimbător (procesul *7—9*) și apoi în schimbătorul SC_1 (procesul *9—5*), realizîndu-se, în acest mod, răcirea aerului livrat de compresor.

Diagrama de variație a temperaturilor în cele trei schimbătoare de căldură este arătată în figura 7. Se constată că introducerea detentorului permite reducerea diferenței de temperatură la capătul rece al schimbătorului SC_3, ceea ce, desigur, are un efect favorabil asupra economicității instalației.

Ca și în cazul precedent, se consideră 1 kg de aer comprimat și se aplică ecuația bilanțului energetic conturului reprezentat cu linie întreruptă (fig. 5):

$$q_{iz} = y \cdot i_{4'} + (1-y)i_5 + (1-M)i_6 - i_2 - (1-M)i_7 \quad (26)$$

Din ultima ecuație, rezultă fracțiunea de aer lichid:

$$y = \frac{i_5 - i_2 + (1-M)(i_6 - i_7) - q_{iz}}{i_5 - i_{4'}} = \frac{i_1 - i_2 + (1-M)(i_6 - i_7) - (i_1 - i_5) - q_{iz}}{i_1 - i_{4'} - (i_1 - i_5)} \quad (27)$$

Observînd că $i_6 - i_7 = \Delta i_D$ reprezintă căderea de entalpie în detentor, rezultă:

$$y = \frac{\Delta i_T + (1-M)\Delta i_D - \Delta i_n - q_{iz}}{\Delta i_l - \Delta i_n} \quad (28)$$

fracțiune care este superioară celei obținute prin procedeul Linde datorită prezenței termenului $(1\text{-}M)\ \Delta i_D$.

Pentru stabilirea ecuației de bilanț al pierderilor provocate de ireversibilitatea proceselor de lucru, se recurge la relația (6) scrisă sub forma:

$$E_{Qiz} = \Delta E + \Sigma \Pi_{ir} \quad (29)$$

unde:

$$\Delta E = E_{4'} + E_5 + E_6 - E_2 - E_7 \quad (30)$$

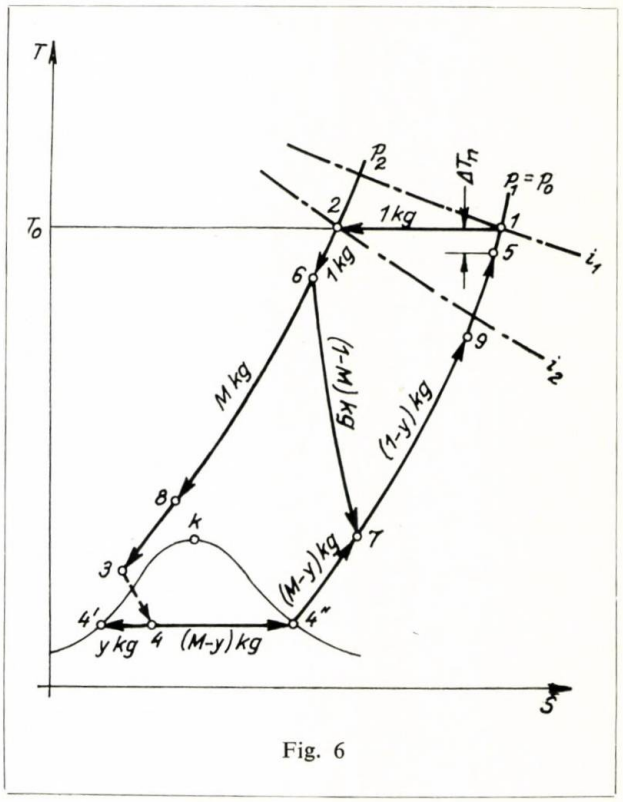


Fig. 6

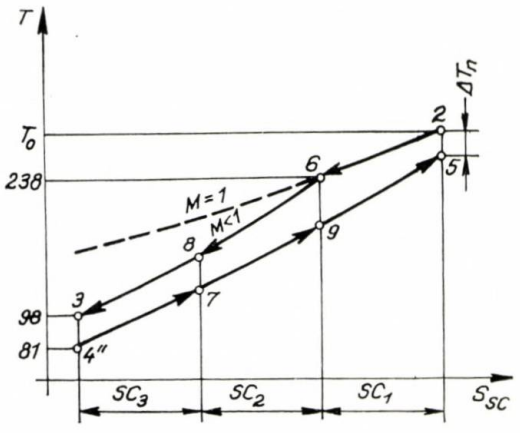


Fig. 7

reprezintă variația de exergie a aerului care evoluează în interiorul conturului;

$$\Sigma\Pi_{ir} = \Pi_{VL} + \Pi_{SC_1} + \Pi_{SC_2} + \Pi_{SC_3} \tag{31}$$

precizează suma pierderilor provocate de ireversibilitatea proceselor de laminare și transfer de căldură la diferențe finite variabile de temperatură.

S-a demonstrat că

$$E_2 = |\, l_{iz_0} \,|,\ E_4' = |\, E_{Ql} \,|,\ E_5 = \Pi_n$$

și

$$-E_{Q_{iz}} = |\, E_{Q_{iz}} \,| = \Pi_{Q_{iz}}$$

astfel că ecuația (29) devine:

$$|\, l_{iz_0} \,| = |\, E_{Ql} \,| + E_6 - E_7 + \Pi_n + \Pi_{Q_{iz}} + \Pi_{VL} + \Pi_{SC_1} + \Pi_{SC_2} + \Pi_{SC_3} \tag{32}$$

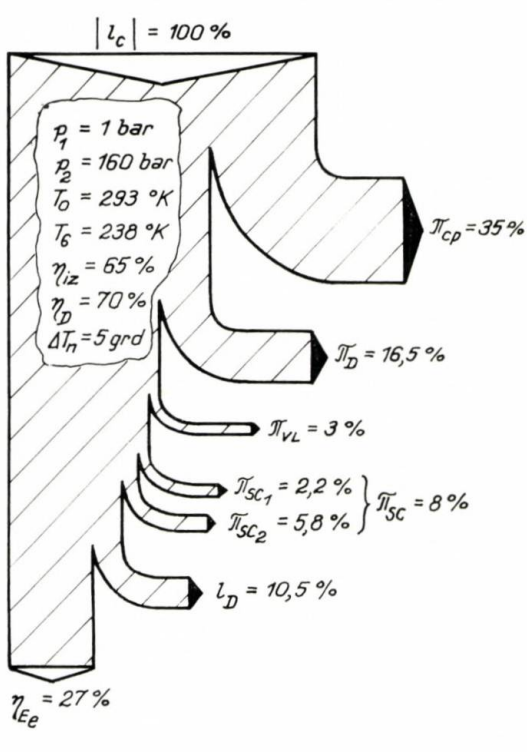


Fig. 8

Semnificația scăderii exergiei în detentor este următoarea:

$$E_6 - E_7 = (1 - M)\,[i_6 - i_7 - T_0\,(s_6 - s_7)] \tag{33}$$

Presupunînd detentorul perfect izolat, diferența i_6-i_7 reprezintă lucrul mecanic specific al gazului destins, iar termenul $T_0(s_7$-$s_6)$ este tocmai pierderea specifică de exergie, datorită ireversibilității proceselor de lucru ale detentorului, astfel încît [2]:

$$\left.\begin{aligned} L_D &= (1 - M)\,(i_6 - i_7) \\ \Pi_D &= (1 - M)\,T_0\,(s_7 - s_6) \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

În consecință, ecuația de bilanț exergetic devine:

$$|\, l_{iz_0} \,| = |\, E_{Q_l} \,| + L_D + \Pi_D + \Pi_{VL} + \Pi_{SC_1} + \Pi_{SC_2} + \Pi_{SC_3} + \Pi_{Q_{iz}} + \Pi_n \tag{35}$$

Deoarece $|\, l_{iz_0} \,| = |\, l_c \,| - \Pi_{cp}$, se ajunge la forma finală a ecuației de bilanț al pierderilor provocate de ireversibilitate:

$$|\, l_c \,| = |\, E_{Ql} \,| + L_D + \Pi_D + \Pi_{cp} + \Pi_{VL} + \Pi_{SC_1} + \Pi_{SC_2} + \Pi_{SC_3} + \Pi_{Q_{iz}} + \Pi_n \tag{36}$$

Ultima ecuație scoate în evidență faptul că lucrul mecanic consumat de compresor se regăsește parțial în efectul frigorific util E_{Ql}, la care se adaugă lucrul mecanic produs de detentor, restul servind la acoperirea pierderilor cauzate de ireversibilitatea internă $\Pi_i = \Pi_{VL} + \Sigma\Pi_{SC} + \Pi_D$ și externă $\pi_e = \Pi_{cp} + \Pi_{Qiz} + \Pi_n$ a proceselor de lucru.

După raportarea la l_c, ultima ecuație devine:

$$1 = \eta_{lE_e} + l_D + \pi_D + \pi_{cp} + \pi_{VL} + \Sigma\pi_{SC} + \pi_{iz} + \pi_n \tag{37}$$

unde

$$\eta_{lE_e} = \frac{|\, E_{Ql} \,|}{|\, l_c \,|} = 1 - l_D - \sum_{j=1}^{8} \pi_j \tag{38}$$

reprezintă randamentul exergetic efectiv al instalației, iar π_j ponderea unei pierderi oarecare în lucrul mecanic l_c; ponderea l_D a lucrului mecanic produs de detentor a fost exprimată separat, deoarece în unele cazuri ea este parțial recuperată.

În cazul cînd instalația este echipată cu un detentor-compresor, atunci ecuația de bilanț se scrie sub forma:

$$|\, l_c \,| - L_D = |\, E_{Ql} \,| + \Sigma\Pi_j \tag{39}$$

Este evident că randamentul exergetic al instalației va fi superior:

$$\eta'_{Ee} = \frac{|\, E_{Ql} \,|}{|\, l_c \,| - L_D} = \frac{\eta_{lEe}}{1 - l_D} \tag{40}$$

Pierderile datorită ireversibilității se determină astfel:

$$\left.\begin{aligned} \Pi_{VL} &= M \cdot T_o\ (s_4 - s_3) \\ \Pi_D &= (1 - M)\ T_o\ (s_7 - s_6) \\ \Pi_{sc1} &= (1 - y)\ (e_9 - e_5) - (e_6 - e_2) \\ \Pi_{sc2} &= (1 - y)\ (e_7 - e_9) - M\ (e_3 - e_6) \\ \Pi_{sc3} &= (M - y)\ (e_4'' - e_7) - M\ (e_3 - e_8) \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Pe această bază a fost întocmit bilanțul exergetic al unei instalații de lichefiere a aerului tip Claude-Heilandt, caracterizată prin $p_1 = p_0 = 1$ bar, $t_0 = +20^\circ C$, $p_2 = 160$ bar, $t_6 = -35^\circ C$, $M = 0{,}3$, $\Delta t_n = 5$ grd, $\eta_{iz} = 65\%$ și $\eta_D = 70\%$, neglijîndu-se schimbul de căldură cu exteriorul. Bilanțul pierderilor este arătat în figura 8. Se constată că pe primul loc

se situează pierderile provocate de compresor, care, deoarece η_{iz} are aceeași valoare, se menţin neschimbate $\pi_{cp} = (1 - \eta_{iz})\ 100 = 35\%$. Detentorul provoacă pierderi suplimentare în valoare $\pi_D = 16{,}5\%$ care se situează pe locul al doilea ca importanţă. Reducerea importantă a temperaturii la intrarea în ventilul de laminare ($T_3 \approx 98°K$) se traduce prin reducerea considerabilă a pierderilor provocate de laminare la valoarea $\pi_{VL} = 3\%$. De asemenea, pierderile în schimbătoarele de căldură s-au micşorat, ca urmare a răcirii suplimentare cu ajutorul detentorului, ceea ce a permis reducerea diferenţelor medii de temperatură în procesele de transfer de căldură. Astfel, primul schimbător de căldură duce la pierderi în valoare de $\pi_{SC1} = 2{,}2\%$, cel de al doilea $\pi_{SC2} = 5{,}8\%$ iar în ultimul schimbător pierderile sînt, practic, neglijabile. Deci, pierderile care revin transferului de căldură se ridică la $\pi_{SC} = 8\%$. O parte din lucrul mecanic consumat de compresor este cedat de gaz în detentor şi anume $l_D = 10{,}5\%$.

Reducerea considerabilă a pierderilor datorită laminării în instalaţia de lichefiere cu detentor duce, în final, la un randament exergetic superior procedeului Linde, şi anume $\eta_{Ee} = 27\%$ fracţiunea de aer lichefiat fiind $y = 24\%$.

Concluzii

Perfecţiunea instalaţiilor de lichefiere şi separare a gazelor este strîns legată de reducerea pierderilor provocate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale acestor instalaţii. S-a arătat că procedeul Linde axat numai pe laminarea gazului duce la randamente foarte reduse, datorită, în primul rînd, pierderii care însoţeşte acest proces. Diferenţele finite importante de temperatură care caracterizează transferul de căldură duc, de asemenea, la pierderi apreciabile.

Introducerea în schema instalaţiei de lichefiere a detentorului se traduce atît prin reducerea pierderilor datorită laminării, cît şi a celor provocate de transferul de căldură.

Studiul efectuat a scos în evidenţă că îmbunătăţirea economicităţii instalaţiilor de lichefiere, a căror proiectare şi execuţie în ţara noastră constituie un obiectiv de mare importanţă pentru viitorul apropiat, este indisolubil legată de perfecţionarea constructivă şi termogazodinamică a maşinilor compresoare şi detentoare [3] datorită pierderilor importante provocate de ireversibilitatea proceselor de lucru ale acestora. Metoda de studiu propusă în lucrare poate constitui un punct de plecare în abordarea pe baze noi, moderne, a teoriei şi calculului de proiectare a instalaţiilor de lichefiere şi separare a gazelor.

Bibliografie

1. Gouy, G. J. de physique, 1889, II. 8.
2. Stodola, A. Dampf-und Gasturbienen. **6**, Auflage. 1924.
3. Radcenco, Vs. Construcţia de maşini, **1**, 1968.
4. Radcenco, Vs. St. cerc. energ. electrot., **18**, 2, 1968.
5. Radcenco, Vs. Buletinul I.P.B., tom., 1973.

G. Lescenco şi Ec. Pârligras

Cercetări pentru stabilirea unor metode obiective de apreciere a eficacităţii protecţiei anticorosive a sistemelor de vopsire

Problema stabilirii metodelor de determinare rapidă a acţiunii protectoare a acoperirilor de vopsele este una dintre problemele actuale în cercetarea coroziunii.

În ultima vreme, interesul către o metodă accelerată de evaluare a eficacităţii protectoare a sistemelor de vopsire este legat de eforturile de a asigura o protecţie anticorosivă sigură şi de lungă durată, a construcţiilor metalice şi a utilajelor, exploatate în diverse medii agresive.

După cum s-a mai arătat [1], s-au efectuat numeroase studii privind mecanismul prin care peliculele de vopsea protejează metalul contra acţiunii corosive a diferitelor medii. Rezultatele obţinute, deşi uneori contradictorii, au permis o apreciere a fenomenelor ce au loc la interfaţa peliculă — mediu agresiv şi peliculă — metal, ca şi a fenomenelor de transport de materie prin peliculă. Pelicula de vopsea trebuie considerată nu numai o barieră mecanică între metal şi mediul agresiv, ci, în special, trebuie să se ia în considerare micşorarea vitezelor reacţiilor electrochimice de coroziune a metalului, prin limitarea accesului depolarizanţilor şi ionilor către suprafaţa metalică, datorită peliculei.

Tabela 1

	Tipul de mecanism		
	de aderenţă	barieră	combinat
Cazuri în care se manifestă	condiţii atmosferice	— soluţii de acizi organici; — pelicule cu aderenţă slabă la metal.	— medii lichide agresive (acizi, baze); — atmosferă industrială cu umiditate ridicată.
Caracterizare	aderenţa se menţine în timp; adsorbţia mediului agresiv la limita metal — peliculă e îngreunată.	— ca rezultat al adsorbţiei mediului agresiv la limita metal — peliculă, aderenţa scade după expunere îndelungată; — viteza de coroziune e determinată nu de aderenţă, ci de viteza de pătrundere a mediului prin peliculă.	— aderenţa scade încet sub influenţa mediului agresiv; — protecţia anticorosivă se datoreşte permeabilităţii reduse şi unei bune aderenţe.
Metode de creştere a eficacităţii anticorosive	grosimea să nu fie exagerată (cresc tensiunile interne, pelicula se distruge).	— creşterea grosimii	aplicarea unor grosimi optime.

Datorită complexităţii mecanismului acţiunii de protecţie anticorosivă pe care o au acoperirile de vopsele aplicate pe suprafeţele metalice, metodele de evaluare a eficacităţii acestora sînt foarte diverse.

Se constată orientarea cercetărilor spre utilizarea unor metode de cercetare care urmăresc studierea, în paralel, a mai multor proprietăţi ale peliculelor de vopsea şi interpretarea reciprocă a rezultatelor, ca şi verificarea rezultatelor obţinute în laborator la încercări accelerate, cu încercări de lungă durată (în laborator sau în climate naturale).

În cele ce urmează, se prezintă cîteva dintre cele mai interesante metode noi de cercetare a eficacităţii protectoare a materialelor de vopsire.

Metode electrice

Determinarea curentului critic de pasivare

Evaluarea capacităţii protectoare a peliculelor de vopsea se poate face rapid, prin determinarea curentului critic la care se observă starea de pasivare a metalului.

Proprietăţile protectoare ale peliculelor de vopsea sînt legate atît de fenomenele de transport de materie şi de aderenţă la metal, cît şi de rezistenţa chimică a peliculei, rezistenţă ce constituie o frînă în calea curentului electric necesar pentru funcţionarea pilelor locale de coroziune de pe suprafaţa metalică. Este cunoscut şi fenomenul deplasării potenţialului oţelului vopsit spre valori electropozitive.

Unii autori [2] au clasificat mecanismul acţiunii de protecţie a materialelor de vopsire după cum se observă în tabela 1.

Degradarea corosivă a metalelor vopsite este un rezultat al interacţiunii complexe între toate componentele sistemului de coroziune.

Cu cît valoarea curentului la care se produce pasivizarea este mai mică, cu atît proprietăţile protectoare ale peliculelor sînt mai bune [1].

Aizenfeld [3] a arătat că pe măsură ce creşte grosimea peliculei, scade curentul critic de pasivare — relaţie, ce se menţine pînă la grosimi de strat de 120 μm, după care rezultatele experimentărilor nu mai sînt reproductibile. Rezultatele obţinute au fost verificate prin încercări de lungă durată şi metoda este recomandată de autori pentru utilizare curentă, în scopul verificării comparative a capacităţii protectoare a diferitelor materiale de vopsire.

Obnosov [4] a stabilit legătura dintre aderenţa peliculei şi valoarea curentului critic de pasivare anodică (D_K); la peliculele încercate în soluţie de 0,5 NH_2SO_4, cu cît aderenţa a fost mai bună, cu atît valoarea D_K a fost mai mică. Cu creşterea temperaturii aderenţa scade, datorită intensificării difuziei mediului agresiv şi a distrugerii mai rapide a peliculei organice; concomitent, creşte valoarea lui D_K, datorită accelerării proceselor electrochimice ce au loc pe suprafaţa metalului şi care conduce la necesitatea unor valori mai ridicate ale curentului anodic pentru trecerea oţelului în stare pasivă. Cu cît curentul la care începe pasivarea este mai mic, cu atît proprietăţile protectoare ale peliculei sînt mai bune.

Relaţia dintre aderenţa peliculei la metal şi viteza de coroziune subpeliculară a metalului s-a stabilit prin încercări în mediu cu umiditate ridicată şi cu acid clorhidric a unor pelicule detaşate şi aplicate pe epruvete de magneziu [5]. Viteza de coroziune (determinată prin timpul scurs pînă la stabilirea unei viteze staţionare de coroziune — momentul cînd densitatea critică a curentului de coroziune nu mai depinde de durata experimentării) a fost mai mică în cazul peliculelor aderente. Cu cît grosimea peliculei a fost mai mică, influenţa în timp a aderenţei s-a micşorat mai repede, iar cu cît grosimea a fost mai mare, rolul aderenţei peliculei în procesul încetinirii coroziunii a crescut. Viteza de coroziune a metalului a scăzut pronunţat cu cît pelicula a fost mai aderentă, datorită îngreunării proceselor de difuzie şi adsorbţie, deci şi a concentraţiei agentului corosiv la suprafaţa metalică.

Măsurarea rezistenţei chimice, a capacităţii electrice, a tangentei unghiului de pierderi în dielectric (tgδ) a potenţialului electric şi trasarea curbelor de polarizaţie

Serebriakova [6] a determinat concentraţia optimă a unor pigmenţi în materiale de vopsire pe bază de răşini epoxidice şi alchidice modificate, prin urmărirea modificării rezistenţei electrice a unor epruvete de oţel vopsite, imersionate în apă de mare. Rezistenţa electrică a crescut pînă la o anumită concentraţie optimă a pigmentului, după care a scăzut. S-a stabilit că eficacitatea maximă a grundurilor s-a concretizat prin menţinerea unei rezistenţe electrice mai mari de $5 \times 10^4 \Omega/cm^2$, după 10 zile de încercare.

Cu grundurile astfel selecţionate s-au vopsit epruvete care s-au expus în climat natural, observîndu-se o bună comportare la coroziune, după o perioadă îndelungată de timp.

Prin urmărirea variaţiei rezistenţei electrice (R) şi a curentului galvanic I (între placa vopsită şi electrod de platină), s-a căutat să se stabilească stadiile distrugerii peliculei.

Astfel, Ţingareli [7] a arătat că în prima fază R se micşorează rapid şi I creşte, datorită difuziei agentului agresiv şi a creşterii concentraţiei lui în peliculă; apoi, în perioada ulterioară, se produce o coroziune subpeliculară, cînd valorile lui R şi I se stabilizează. Urmează distrugerea integrităţii peliculei organice; R se micşorează şi I creşte mult.

Reka [8] a utilizat metoda urmăririi variaţiei în timp a rezistenţei electrice a unei pelicule metalice subţiri (depusă în vid pe sticlă) şi vopsite, pentru determinarea cu formule speciale a vitezei de coroziune subpeliculară şi a momentului începerii coroziunii oţelului, în atmosfere cu diferite concentraţii de SO_2 şi la diferite temperaturi. Momentul începerii coroziunii depinde de grosimea peliculei, de temperatură şi de cantitatea minimă de gaz agresiv, la trecerea căruia prin peliculă se produce coroziune.

O serie de cercetători sovietici lucrează curent la evaluarea eficacităţii protectoare a sistemelor de vopsire prin măsurarea variaţiei în timp a rezistenţei electrice şi a capacităţii, precum şi a dependenţei acestor caracteristici de frecvenţa curentului electric.

Astfel, Rozenfeld [9] a studiat prin această metodă influenţa pigmentării cu cromaţi de zinc şi a materialelor de umplutură asupra proprietăţilor anticorosive ale unor pelicule pe bază de răşini perclorvinilice. S-au selecţionat sistemele de vopsire la care rezistenţa chimică s-a menţinut un timp cît mai îndelungat la valori ridicate, la expuneri în camera climatică cu mediu cald — umed şi imersie în soluţie 0,5N NaCl, timp de 12 — 18 luni.

Prin această metodă s-a demonstrat şi formarea unui substrat subţire protector format din $Cr_2O_3 \cdot FeO$, pe epruvetele de oţel pe care s-au aplicat grunduri pasivante; acest substrat este distrus prin pătrunderea umezelii şi a ionilor agresivi prin peliculă la suprafaţa metalică.

Rozenfeld [10] a selecţionat sisteme de vopsire cu eficacitate anticorosivă maximă, urmărind într-un mediu electrolitic dat variaţia în timp (6—12 luni) a rezistenţei chimice, a capacităţii electrice şi a tg δ, precum şi dependenţa capacităţii şi rezistenţei de frecvenţa curentului electric.

Scăderea în timp a tangentei unghiului de pierderi în dielectric a fost legată de apariţia unor straturi subţiri de produse de coroziune la interfaţa metal-acoperire. Scăderea rezistenţei, creşterea capacităţii şi dependenţa pronunţată a acestora în timp faţă de frecvenţa curentului electric au demonstrat scăderea în timp a capacităţii protectoare a peliculei.

Prin urmărirea variaţiei în timp a permeabilităţii dielectrice (ε) şi a tgδ, s-a determinat compoziţia optimă a unei acoperiri epoxipoliamidice [11], la care s-au obţinut proprietăţi dielectrice superioare. În paralel, s-a determinat permeabilitatea la vapori a peliculelor detaşabile, avînd aceeaşi compoziţie cu peliculele aderente. Permeabilitatea cea mai redusă s-a obţinut pentru acele formule de material, la care şi proprietăţile dielectrice au fost optime.

Miller [12] a studiat relaţia dintre proprietăţile filmelor de polimeri şi fenomenele ce au loc la interfaţa film-metal. Prin pătrunderea electrolitului în peliculă, o parte din acest strat dielectric devine bun

conducător. Măsurînd capacitatea electrică inițială (în momentul contactului cu o soluție 3% NaCl) și la un moment dat și utilizînd o formulă adecvată, s-a calculat grosimea de strat (g) în care electrolitul nu a pătruns. Această grosime este invers proporțională cu capacitatea. Variația în timp a lui „g" reprezintă, de fapt, gradientul de concentrație a apei de la filmul de apă la substratul metalic. Observîndu-se starea substratului metalic, s-au constatat deteriorări pronunțate sub peliculele care au avut cea mai mare permeabilitate.

M i h n e v i c i [13] a utilizat metoda trasării curbelor de polarizație anodică în soluție 0,5 N H_2SO_4 pentru determinarea proprietăților protectoare ale acoperirilor de polietilenă aplicate pe oțel pe cale electrostatică și apoi tratate la diferite regimuri termice. Prin această metodă s-a selecționat regimul termic optim de formare a peliculei, pentru care aceasta a prezentat cea mai eficace protecție anticorosivă.

Rezultatele s-au corelat cu cele obținute la verificarea aderenței peliculei și pentru regimul termic selecționat s-a găsit aderența maximă a peliculei.

De asemenea, s-a constatat că pentru toate celelalte cazuri aderența a fost mai slabă, iar permeabilitatea peliculei a fost mai mare.

D i a c e n k o [14] a pus la punct o metodă de determinare a momentului pătrunderii mediului agresiv la suprafața metalului suport, prin măsurarea potențialului electric al plăcii vopsite. Metoda s-a putut utiliza numai pentru pelicule de vopsele aplicate pe substraturi hidrofobe (de exemplu, lacuri nitrocelulozice). Momentul la care potențialul suferă o deplasare vizibilă este momentul în care mediul agresiv a pătruns la suprafața metalică și reacțiile electrochimice încep să se desfășoare intens. Pe această bază, s-a calculat coeficientul de difuzie D, în formula:

$$D = \frac{d^2}{\pi \cdot t_0},$$

în care:

d este grosimea acoperirii, cm;
t_0 — timpul scurs între începutul procesului de difuzie și deplasarea bruscă a potențialului, s.

Măsurarea curenților de coroziune subpeliculară

Ș i g o r i n [15] a construit modele speciale de elemente de coroziune (cu catozi — cupru și anozi — oțel) separați cu hîrtie și înglobați în rășină epoxidică; suprafața cercetată, după șlefuire, s-a acoperit cu diferite sisteme de vopsire. Încercările s-au făcut în apă la 80°C, timp de 1 an, urmărindu-se apariția și variația în timp a curenților de coroziune. Cele mai bune sisteme de vopsire au fost acelea la care curenții de coroziune au apărut după un timp cît mai îndelungat.

Alte metode electrice

E d e l m a n [16] a determinat eficacitatea anticorosivă a unor grunduri, prin determinarea pierderilor în greutate ale unor epruvete de oțel cufundate în grunduri și montate într-o schemă electrică prin care li s-a aplicat un curent alternativ. Pentru grundurile cu rezistență specifică electrică ridicată, pierderile în greutate au fost minime. S-a stabilit o clasificare a eficacității anticorosive a grundurilor, după valorile scăderilor în greutate.

Metode electrice și gravimetrice

R o z e n f e l d [17] a determinat gravimetric viteza de coroziune a oțelului în extractele apoase ale unor pigmenți diferiți pe bază de cromați, corelînd valorile obținute cu concentrația ionului CrO_4^{2-} în extract. Trasîndu-se curbele potențialului de electrod, s-a observat că deplasarea cea mai accentuată în sens pozitiv a potențialului oțelului vopsit s-a obținut pe plăcile grunduite cu grundurile pasivante selecționate prin metoda gravimetrică.

Din momentul în care s-a verificat și influența pigmentului asupra reacției anodice prin întîrzierea acesteia (curba de polarizare anodică suferă o accentuată deplasare), pigmenții astfel selecționați au fost adăugați în mici cantități în alte tipuri de pigmenți utilizați industrial, dar care aveau slabe proprietăți protectoare. S-a verificat eficacitatea noilor materiale prin încercarea pe epruvete în climat natural și în soluții 3% Na_2SO_4.

La acestea din urmă, s-a urmărit variația în timp a capacității, a rezistenței chimice a peliculei și a dependenței rezistenței de frecvența curentului electric; selecționîndu-se concentrațiile de pigment la care, în timp, rezistența s-a menținut la valori ridicate, capacitatea crește mai puțin, iar dependența capacității de frecvență este neimportantă.

K r a m a r e n k o [18] a corelat rezultatele obținute pe baza creșterii rezistenței electrice a unui strat metalic subțire (aplicat pe sticlă în vid) vopsit, ca urmare a oxidării subpeliculare, cu rezultatele determinării gravimetrice a coroziunii subpeliculare a oțelului.

Metoda gravimetrică a constat din determinarea pierderilor în greutate a metalului, prin cîntărirea înainte de vopsire și după scoaterea din mediul agresiv și îndepărtarea stratului de vopsire și a produselor de coroziune. S-au trasat curbele variației pierderilor în greutate cu timpul de încercare, determinîndu-se momentul începerii coroziunii (t), pentru 3—4 valori de temperatură (T) și apoi s-au trasat curbele dependenței $\ln t$ de valoarea $\frac{1}{T}$:

$$\ln t = L\left\{\frac{1}{T} \cdot 10^3\right\},$$

S-a obținut o dependență liniară pentru toate sistemele de vopsire și mediile corosive studiate. Metoda gravimetrică este recomandată de cercetători pentru evaluarea eficacității protectoare a acoperirilor de vopsele, pentru exploatare în condiții concrete.

Se consideră din ce în ce mai mult că determinarea vitezei de coroziune a metalului sub pelicule de vopsea este cea mai obiectivă metodă de determinare a proprietăților protectoare ale peliculei.

Verificări fizico-mecanice și gravimetrice

Zinevici [19] a studiat relația dintre mărimea forței de aderență a peliculelor de polietilenă și PVC pe metal (oțel) și viteza de coroziune subpeliculară a suportului (determinată gravimetric). La probele expuse la ceață salină s-a constatat că viteza de coroziune a fost de 2—4 ori mai mică sub pelicule aderente decît sub pelicule detașate, datorită îngreunării proceselor de difuzie. Cu cît aderența a fost mai slabă, viteza de coroziune a fost mai mare, dar influența în timp a aderenței scade repede, cu atît mai mult cu cît pelicula este mai subțire.

Alte metode

Pornind de la ideea că interacțiunea polimer — suprafața metalică (în momentul pătrunderii mediului agresiv la metal) poate fi privită și ca o reacție între polimer — ionii metalului ce ies din rețeaua cristalină, Zabov [20] a căutat o corelație între proprietățile protectoare ale polimerului și interacțiunea chimică a acestuia cu ionii metalici și cu combinațiile lor aflate în soluție. Titrîndu-se conductometric și potențiometric o soluție 0,01 M $FeCl_2$ cu soluții speciale de diferiți polimeri, s-a observat că sarea de fier reacționează chimic cu polimerul; moleculele polimerului sînt adsorbite de către oxizii hidratați de fier ce se formează în soluție prin hidroliză.

Același cercetător a utilizat și metoda trasării curbelor de polarizație, în paralel cu determinări gravimetrice, pentru studierea influenței soluțiilor de polimeri asupra coroziunii oțelului. Încercările s-au făcut și în soluții fără polimer, pentru obținerea unor date comparative.

Concluzii

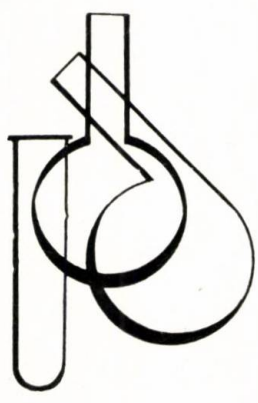
Numărul mare de cercetări pentru găsirea de procedee electrice, fizico-mecanice, chimice sau combinate, pentru aprecierea eficacității anticorozive a protecțiilor prin vopsire, arată necesitatea pe care o resimt specialiștii în acest domeniu, de a avea o metodă cantitativă, care să permită interpretări corecte.

De asemenea, trebuie să subliniem că, deși acest domeniu este mult cercetat, pînă în prezent metodele electrice fizico-mecanice și chimice studiate nu au dus la selecționarea și impunerea unora dintre ele, așa cum este cazul altor metode fizice care, în prezent, sînt standardizate în normative de mare prestigiu internațional, deși includ un anumit grad de subiectivism.

Rămîne deci, ca o problemă deschisă, necesitatea stabilirii unei metode electrice, sigure și reproductibile, pentru a fi pusă la îndemîna tehnologilor care fie produc materialele, fie le selecționează și le aplică în scopuri concrete.

Bibliografie

1. Lescenco, G., Pârligras, E. C. Revista de Coroziune, R.S.R. **1**, nr. 1, ian-mart. 1971, p. 28—32.
2. Peatîhin, L. ș.a. Lakokrasocinîe materialî i ih primenenie, U.R.S.S., nr. 1, 1971, p. 54—57.
3. Aizenfeld T. B. ș.a. Zascita metallov, U.R.S.S., **7**, nr. 2, 1971, p. 199—197.
4. Obnosov, V. V. ș.a. Lakokrasocinîe materialî i ih primenenie, U.R.S.S.., nr. 3, 1971, p. 30—31.
5. Naumova, C. F. ș.a. Lakokrasocinîe materialî i ih primenenie, U.R.S.S., nr. 5, 1966, p. 31—34.
6. Serebriakova, T. N. Zascita metallov, U.R.S.S., nr. 6, 1970, p. 45—47.
7. Țingareli, E. P., Orjahoveski M. L, Klinov I. Zascita metallov, U.R.S.S., nr. 4, 1971, p. 66—69.
8. Reka, B. A., Diarenco O. R. Lakokrasocinîe materialî i ih primenenie, U.R.S.S., nr. 5, 1971, p. 39—41.
9. Rozenfeld I. L., Burianenko V. N, Jigalova K. A. Lakokrasocinîe materialî i ih primenenie, U.R.S.S., nr. 6, 1969, p.16—19.
10. Rozenfeld I. L., Burianenko V. N. Lakokrasocinîe materialî i ih primenenie, U.R.S.S., nr. 5, 1966, p. 52—56.
11. Smehov, F. M. ș.a. Lakokrasocinîe materialî i ih primenenie, U.R.S.S. nr. 5, 1968, p. 40—43.
12. Miller, R. N. Materials Protection, S.U.A., **11**, nr. 11, nov. 1968, p. 35—40.
13. Mihnovici, A. S., Pincuik, L. S. Zascita metallov, U.R.S.S., **8**, nr. 1, 1971, p. 126—127.
14. Diacenko, O. R., Reka, B. V., Konterov, V. I. Lakokrasocinîe materialî i ih primenenie, U.R.S.S., nr. 2, 1967, p. 63—65.
15. Șigorin, V. G., Egorov, B. N. Zavodskaia laboratoriia, U.R.S.S., **36**, nr. 3, 1970, p. 301—302.
16. Edelman, I. M. ș.a. Koroziia i zascita metallov v neftegazovoi promîșlennosti, U.R.S.S., nr. 12, 1971, p. 9—11.
17. Rozenfeld, I. L., Zalotova, S. A., Rubinstain F.I. Lakokrasacinîe materialî i ih primenenie, U.R.S.S., nr. 4, 1971, p. 37—42.
18. Kramarenko, D. M. ș.a. Lakokrasocinîe materialî i ih primenenie U.R.S.S., nr. 2, 1969, p. 56—57.
19. Zinevici, A. M., Serafimovici, V. B. Zascita metallov, U.R.S.S., **5**, nr. 3, 1969, p. 336—337.
20. Zabov, E. V., Daliparig, G. V. Lakokrasacinîe materialî i ih primenenie, U.R.S.S., nr. 5, 1971, p. 48—52.



L. Stoian

Aspecte teoretice ale coroziunii intercristaline a tablelor placate cu oţel austenitic

Dezvoltarea rapidă a construcţiilor navale, a industriei chimice, petrochimice etc., impune obţinerea şi folosirea materialelor care să reziste în medii corosive. În ultimul timp, unul din aceste materiale care se foloseşte din ce în ce mai mult este tabla de oţel placată cu oţel inoxidabil austenitic [1].

Oţelurile Cr-Ni sînt supuse coroziunii intercristaline, în special după o răcire lentă, o încălzire îndelungată sau repetată a oţelului călit în limitele 450—800°C.

Pericolul la coroziune intercristalină rezultă nu numai din faptul că tablele placate pentru confecţionare trebuie uneori încălzite pînă în domeniul temperaturilor periculoase, dar şi din faptul că în timpul sudării, zonele alăturate sînt încălzite la temperaturi critice (450—850°C) [2], devenind, de asemenea, susceptibile la coroziunea intercristalină.

În cele ce urmează, se prezintă cîteva probleme de bază privind coroziunea intercristalină a oţelului 1Cr18Ni9Ti singur şi a tablei placate cu acesta, considerîndu-se că pentru studiul la coroziune a tablei placate este necesar şi suficient să se studieze susceptibilitatea la coroziune a oţelului de placare [4].

Datorită difuziunii care are loc în zona de aderenţă (a elementelor chimice din oţelul de bază către cel de placare şi invers), procentul elementelor chimice în această zonă este variabil. De aceea, deoarece în practică este posibil să existe coroziune intercristalină în zona de aderenţă, în acest articol s-a tratat influenţa altor procente ale elementelor chimice asupra coroziunii intercristaline a tablelor placate şi nu numai a procentelor din oţelul austenitic iniţial.

Coroziunea aliajelor în electroliţi se datoreşte funcţionării micropilelor galvanice ce apar pe suprafaţa aliajului (ca rezultat al eterogenităţii structurale).

Golubev [5] arată că problema principală în cercetarea coroziunii intercristaline a oţelurilor este determinarea raportului dintre tipurile legăturilor între atomii din reţeaua cristalină şi rezistenţa la coroziune a compuşilor intermetalici.

De asemenea, Levin [6] arată că rezistenţa şi predispoziţia faţă de coroziunea selectivă se datoreşte prezenţei compuşilor intermetalici precipitaţi de-a lungul marginilor cristalelor (autorul arată, de exemplu, că procesul coroziunii intercristaline a aliajelor AlCu constă din distrugerea compusului intermetalic $CuAl_2$). Astfel, prezenţa în aliaj a compuşilor intermetalici care se distrug uşor devine o sursă de coroziune intercristalină. Comportarea electrochimică şi la coroziune, ca şi proprietăţile fizico-chimice ale compuşilor intermetalici au fost însă foarte puţin cercetate.

După cum se ştie, *zona intercristalină* este o zonă de tranziţie cu reţelele deformate de ordinul cîtorva sute Å cu o structură particulară, care, după Arhnov, [7] combină caracteristicile unei reţele cristaline tipice a unei substanţe amorfe cu un fel de suprastructură la care distribuţia atomică este periodică, dar distanţele dintre atomi sînt considerabil mai mari decît distanţele obişnuite interatomice. În această zonă de tranziţie intercristalină există o localizare a excesului de energie potenţială. Cu cît această zonă intercristalină cuprinde mai multe elemente adiţionale dizolvate, cu atît mai mult energia în exces este micşorată, obţinîndu-se, deci, ca efect absorbţia internă intercristalină. Se constată că, în funcţie de temperatură şi de modul de răcire, elementele adiţionale sînt uniform distribuite în interiorul cristalului şi în zona intercristalină. Dacă, însă, aliajul este menţinut la o temperatură înaltă, în care timp zonele intercristaline devin suficient de bogate, apoi răcite brusc, elementul adiţional nu mai are timp să mai difuzeze în interiorul cristalului, rămînînd în zonele intercristaline care se suprasaturează cu aceste elemente (la temperaturi scăzute difuziunea se face foarte încet), devenind eterofazice. În cazul oţelului austenitic, absorbţia internă intercristalină a carbonului poate favoriza formarea carburilor şi în felul acesta, pe de o parte, sărăcesc marginile cristalelor de austenită în crom (deci o modificare a compoziţiei chimice a fazelor), iar pe de altă parte, se micşorează neomogenitatea microchimică, fapt care duce la apariţia microelementelor galvanice, soluţia solidă săracă în crom devine anod, în timp ce faza mai bogată în crom (carbură), se comportă catodic, aceasta ducînd la micşorarea rezistenţei oţelului la coroziune [8]. În ceea ce priveşte natura carburilor, unii autori consideră că cel mai rapid se formează carbura de crom $Cr_{23}C_6$.

Deşi, mult studiat [8—11] mecanismul procesului de coroziune intercristalină a oţelurilor inoxidabile austenitice crom-nichel nu este pe deplin elucidat.

A. Teorii privind cauzele coroziunii intercristaline

În ceea ce priveşte cauzele coroziunii intercristaline, sînt mai multe teorii propuse de diferiţi autori.

1. Teoria sărăcirii limitei granulei de crom

Această teorie [8, 9, 12] explică fenomenul de coroziune astfel: la temperatura camerei, austenita oţelului inoxidabil este o soluţie solidă suprasaturată

cu carbon. Prin încălzirea oțelului pînă la 500—850°C se dezvoltă fenomene de difuziune, datorită cărora carbonul în exces se separă din soluția suprasaturată și precipită sub formă de carbură de crom. Aceasta provoacă o neomogenitate chimică a oțelului; în jurul grăuntelui de austenită se produce o sărăcire în crom, care sub o anumită concentrație (sub 12%) își pierde pasivitatea, indiferent dacă această zonă mai este austenitică, sau dacă austenita sărăcită în crom se transformă în martensită.

În ceea ce privește precipitarea carburii de crom, procesul se dezvoltă pînă apare o stare de echilibru corespunzătoare curbei *S E* (fig. 1).

Deși răcirea afectează comportarea electrochimică a sistemului în totalitate, diferiți autori [13, 14] susțin că pare imposibil ca această sărăcire să fie cauza tuturor cazurilor de coroziune intercristalină în oțelul inoxidabil și că o serie de fapte sînt greu de explicat numai prin sărăcirea limitelor granulei în crom. T a l o v [15] arată că procesul de coroziune intercristalină poate să apară chiar dacă limitele granulei nu s-au sărăcit (la oțelul inoxidabil încălzit la 650°C a observat că limitele granulelor nu sînt mai sărace în crom, decît oțelul însuși).

G u l e a e v [16] arată că teoria sărăcirii marginii grăuntelui de austenită nu are o dovadă directă, ea apare într-o anumită măsură ca presupusă și nu se confirmă printr-o experiență directă.

2. Teoria privind dezvoltarea fazelor precipitate în mediul corosiv.

T a l o v [15] explică cauzele coroziunii intercristaline prin dizolvarea fazelor precipitate de carburi intermediare, compuși intermetalici cum ar fi $(CrFe)_7C_3O$) care acționează ca anozi.

Unii autori combat această teorie, argumentînd că dacă carburile nu se dizolvă în mediul atacant în care ei au făcut experimentările, ele nu se vor dizolva nici în alt agent și în consecință, nu participă în funcționarea anodică a sistemului. L e v i n [6] combate acest punct de vedere, arătînd că se cunosc destule cazuri cînd un metal suferă coroziunea intercristalină într-un mediu, dar nu și în altul.

De asemenea, T a l o v [13] arată că rezultatele coroziunii intercristaline, deseori nu pot fi explicate nici prin dizolvarea fazei excesive.

3. Teoria privind apariția unor puternice tensiuni la limita cristalelor [13].

Coroziunea intercristalină se datorește unor puternice tensiuni create la limitele cristalelor în timpul precipitării fazei în exces care produce o diferență de potențial de mai multe zecimi de volți. Aceasta duce la o creștere considerabilă a atacului suprafețelor tensionate.

Din cele trei teorii, rezultă că factorii principali care influențează coroziunea intercristalină sînt: carburile (posibil și alte faze); suprafețele sărăcite în crom, ca un rezultat al precipitării fazelor în exces, bogate în crom; tensiunile mecanice înalte ce apar în timpul formării fazelor în exces. Toți acești factori participă într-un anumit grad la funcționarea electrochimică a sistemului general multielectrod al oțelurilor inoxidabile.

4. Teoria privind transformarea austenitei în amestec austenită-martensită.

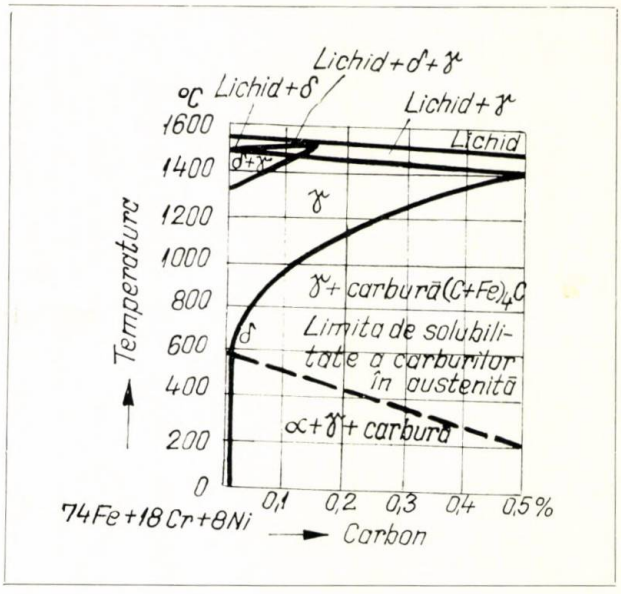


Fig. 1. Solubilitatea carbonului într-un aliaj cu 18% Cr, 8% Ni.

O ipoteză foarte mult combătută a fost aceea care a presupus că austenita de pe marginea cristalelor, săracă în crom (ca urmare a călirii în apă de la 1100°C, urmată de o încălzire la temperaturi între 600—900°C) este transformată la scăderea temperaturii într-un amestec austenită-martensită, oțelul devenind susceptibil la coroziune intercristalină. În cazul în care în transformarea structurală nu s-ar obține martensită, oțelul ar fi foarte puțin sensibil la coroziune intercristalină [12].

T a l o v [15] arată, că tendința pentru coroziunea intercristalină este provocată nu prin sărăcirea în crom a marginilor cristalelor, ci printr-o distribuire specială a carburilor. Coroziunea intercristalină se observă atunci cînd carburile apărute formează o pătură mai mult sau mai puțin compactă.

În mediul agresiv, apare microelementul carbură-austenită care se localizează în jurul carburii apărute. Dacă marginile granulelor sînt acoperite cu un strat de carburi compacte, este posibilă dezvoltarea coroziunii în adîncul oțelului, pe marginile granulelor.

În concluzie, după această teorie, tendința la coroziune intercristalină este determinată de apariția carburilor ca strat compact. Intensitatea distrugerii intercristaline depinde de diferența de potențial electrochimic între stratul compact de carburi și austenită.

B. Factorii principali care influențează coroziunea intercristalină

1. *Influența compoziției chimice*

După *Z a t o v a* [12] concentrația de crom are cel mai mare efect asupra susceptibilității oțelurilor la coroziune intercristalină, aceasta micșorîndu-se cu creșterea concentrației de crom.

Adaosurile de crom îngustează domeniul gamma, iar cele de nichel îl lărgesc [17]. Influența nichelului este redată în figura 2 (datele se referă la aliaje 18—8 care nu conțin carbon).

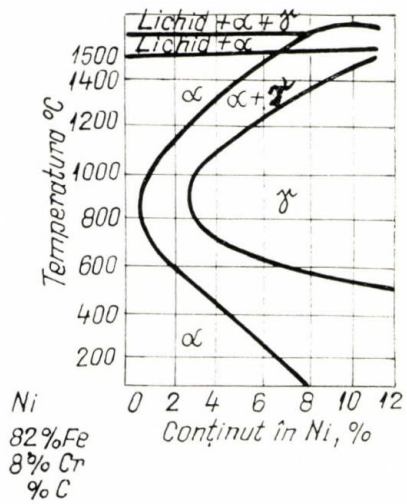


Fig. 2. Secțiunea pseudobinară a sistemului Fe-Cr-Ni la 18% Cr.

Cu toate că din diagramă se vede că aliajul cu 9% nichel la temperatura obișnuită se compune din două faze (aceste date referindu-se la starea de echilibru a aliajelor), această stare se obține foarte greu și adeseori în aliajul 18—8 la temperatura obișnuită, se obține numai faza austenitică (nerealizîndu-se starea de echilibru). Unele elemente stabilizatoare, cum ar fi titanul, pot mări rezistența la coroziunea intercristalină, formînd carburi [6, 12, 14]. Titanul posedă o afinitate mai mare pentru carbon decît cromul [3, 8], deci, la marginea granulelorde austenită rămâne și cromul, element care dă rezistență la coroziune și astfel se vor separa carburile de titan. Concentrația de crom în soluția solidă nu se micșorează și astfel coroziunea intercristalină este exclusă. T a l o v [15], din contră arată că, adăugîndu-se titan, descompunerea austenitei în timpul încălzirii la temperaturi critice este intensificată, mai degrabă decît împiedicată. Oțelul însă nu devine sensibil la coroziune intercristalină, datorită faptului că fazele precipitate în prezența titanului sînt omogen distribuite în tot aliajul și dau deci și suprafețe anodice distribuite mai mult sau mai puțin uniform în întregul aliaj. Formarea de carburi stabile de titan micșorează sensibilitatea oțelului la coroziunea intercristalină, pentru că aceste carburi sînt un obstacol efectiv și împiedică depozitarea preferențială a fazelor în exces de-a lungul limitelor granulelor (favorizînd precipitația lor în interiorul granulei). După T a l o v [15] rezultă că rolul principal în eliminarea coroziunii intercristaline îl are nu așa de mult proporția între carbon și elementele care formează carburi, ci, mai degrabă, cantitatea și împrăștierea carburilor stabile și distribuirea lor în volumul total al oțelului.

După alți autori [6, 18], coroziunea intercristalină depinde de cantitatea titanului și cromului legați. Se arată că o parte a titanului din oțelul inoxidabil este folosit pentru formarea nitrurii de titan de tipul TiN, iar valoarea titanului care poate participa la formarea carburilor de titan este determinată de relația:

$$Ti_{TC} = Ti_{\text{total}} - Ti_{TN}$$

în care valoarea titanului folosit în formarea nitrurilor este determinată prin relația:

$$Ti_{TN} = 3{,}43\ (N - 0{,}001)\%$$

în care N este azotul din oțel.

Valoarea titanului utilizat în formarea carburii de titan este determinată prin relația:

$$Ti_{TiC} = 4\ (C - 0{,}015)\ \%$$

în care C este valoarea carbonului în oțel. Deci, titanul se adaugă în oțel în cantități care depind de concentrația de carbon, astfel calculate, încît să asigure legarea întregului conținut de carbon în carburi stabile de titan. Raportul Ti/C diferă de la autor la autor.

K h i m n s c h i [18] arată că rezistența la coroziune a oțelului 1Cr18Ni9Ti în acid azotic 60%, la fierbere, nu depinde direct de concentrația titanului în oțel sau de raportul Ti/C. De asemenea, B o u r a t și colab. [19] arată în anumite cazuri, influența negativă a titanului, și anume dacă se încălzește oțelul la temperaturi de circa 1350°C și apoi se răcește rapid (evitîndu-se temperaturile de precipitare în jur de 900°C) se poate forma faza de carburi foarte fine de titan care sînt dizolvate de acidul azotic.

Adaosurile de titan îngustează, de asemenea, domeniul gamma [17].

În ceea ce privește efectul carbonului [6, 9, 12, 18] se arată că sensibilitatea la coroziunea intercristalină a oțelului inoxidabil crește o dată cu concentrația de carbon, datorită motivelor arătate mai înainte (cauzele coroziunii — sărăcirea limitei granulei).

Valoarea carbonului nelegat în carbură de titan (carbonul liber) poate fi calculată cu formula lui S c h w a r t z [13]:

$$C_{\text{liber}} = C_{\text{total}} - Ti\ C/5$$

Cu cît cantitatea de carbon liber este mai mare, cu atît oțelul 1Cr18Ni9Ti este mai susceptibil la coroziunea intercristalină.

Oțelurile care conțin titan (peste 5 ori mai mult decît C), după călire, se pot încălzi pînă la 500—850°C. Ele nu necesită tratament termic pentru înlăturarea coroziunii [8].

Adaosurile de carbon lărgesc domeniul gamma [17].

Prin introducerea carbonului, stabilitatea austenitei crește, iar domeniul fazei (fig. 2) se micșorează tot mai mult. Aliajele 18—8 cu conținut redus de carbon au structura austenitică, chiar după răcire înceată, însă austenita din acest aliaj este metastabilă. Domeniul gama este, de asemenea, lărgit de azot și îngustat de siliciu [17].

2. *Influența temperaturii de încălzire*

În literatura de specialitate se găsesc date contradictorii privind susceptibilitatea la coroziune intercristalină determinată de încălzirea oțelului 1Cr18Ni9Ti [18, 20, 21, 22].

Comportarea oțelurilor este în legătură cu transformările structurale ce intervin în timpul încălzirii suplimentare a oțelurilor călite. De fapt, oțelul este

într-o stare nestabilă după călire și este o soluție solidă (austenită). Ca rezultat al încălzirii la 600—900°C, această austenită metastabilă suferă o transformare, ducînd la precipitarea de carbon în soluția solidă și formarea de carbură de crom; în consecință, soluția solidă devine local mai săracă în crom și aceasta duce la ruperea pasivității limitei granulei.

De aceea, înainte de a fi încercate la coroziune intercristalină, acestor oțeluri li se face o încălzire de provocare. În ceea ce privește efectul acestor încălziri, temperatura și durata de încălzire sînt strîns legate între ele.

Spre exemplu, M e d v e d e v și colab. [23] arată că oțelurile 1Cr18Ni9Ti, cu rapoartele Ti/C de 5,3—17 (unde C = C % — 0,03), care au fost, în prealabil, răcite brusc de la 1 050°C, apoi, timp de 2 ore, menținute la 650°C, și care în această stare au fost supuse coroziunii intercristaline într-o soluție cu 110 g, $CuSO_4$, $5H_2O$ H_2SO_4 la litrul de apă, la clocotire, timp de 120 ore, nu sînt susceptibile la coroziune intercristalină. Ele devin însă susceptibile după perioade prelungite de încălzire la 500—600°C.

3. *Influența perioadei de încălzire*

În ceea ce privește perioada minimă de încălzire la diferite temperaturi, necesară la producerea susceptibilității la coroziunea intercristalină a oțelului inoxidabil 18—8, unii autori dau rezultate care sînt arătate în diagrama din figura 3 și din care rezultă că la temperaturi de 650—700°C timpul este de cîteva minute. La 850°C, oțelul nu devine susceptibil la coroziunea intercristalină.

De asemenea, din figura 3 se observă că pentru fiecare temperatură, în zona temperaturilor periculoase, există un timp minim de menținere t, în decursul căruia oțelul încă nu este receptiv la coroziune intercristalină. Acest timp este legat de temperatura de încălzire prin relația:

$$\log t = \frac{C}{T}$$

unde:

t este timpul minim de menținere;
C — constanta;
T — temperatura absolută de încălzire.

În ceea ce privește influența timpului de menținere a oțelului la temperaturi ce provoacă coroziunea intercristalină, unii autori [9] arată că, o dată cu mărirea timpului de menținere, tendința la coroziunea intercristalină crește la început, iar apoi scade și, în sfîrșit, practic, dispare (fig. 4).

Alți cercetători [6,23] prezintă rezultatele în această problemă, pentru oțelul 1Cr18Ni9Ti, cu variația conținuturilor de C și Ti, la care mostrele au fost răcite brusc în apă, de la 1050°C, apoi au fost menținute pentru diferite perioade de timp (0,05—5000 ore) la 500, 525, 550, 575, 600, 650, 675 și 700°C și, în final, au fost supuse încercărilor la coroziune (fig. 5).

Din diagramă se observă că susceptibilitatea oțelului 1Cr18Ni9Ti la coroziune intercristalină depinde de temperatură și de timpul de menținere la aceasta. Influența încălzirii prelungite asupra susceptibilității oțelului 1Cr18Ni9Ti la coroziunea intercristalină depinde în mare măsură de raportul Ti/C;

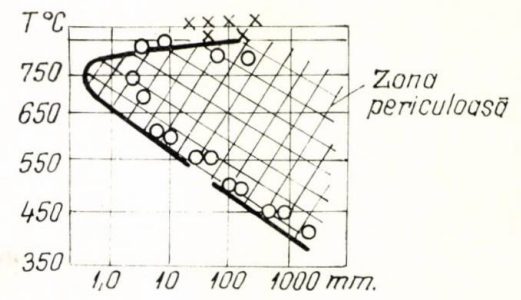


Fig. 3. Variația susceptibilității oțelului 18—8 la coroziunea intercristalină în funcție de perioada de încălzire și de temperatură.

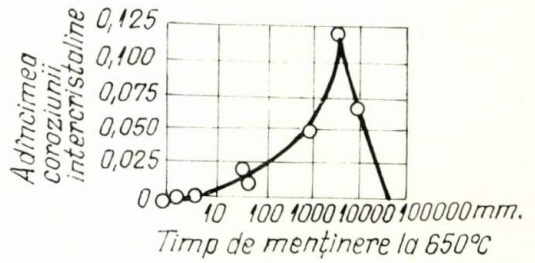


Fig. 4. Viteza coroziunii după revenire la 650°C, funcție de timpul de revenire.

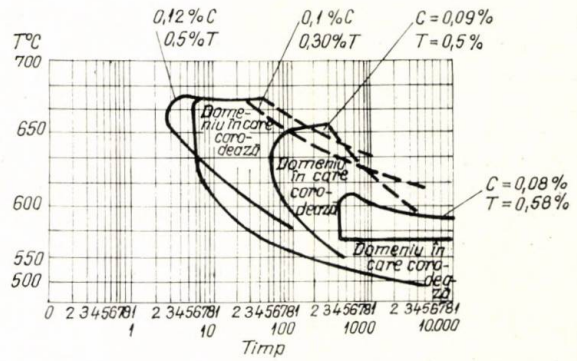


Fig. 5. Variația susceptibilității la coroziune intercristalină, în funcție de temperatură și de perioada de încălzire.

oțelul cu raportul Ti/C = 17 nu are nici o susceptibilitate la coroziune intercristalină după 100—5000 ore la 500, 550, 600 și 650°C; oțelul cu raportul Ti/C = 15 devine susceptibil numai după un timp de 4300 ore la 500°C sau 5000 ore la 550°C [23].

Deci, coroziunea intercristalină depinde de cantitatea de titan și de crom legat. Din figura 5 se observă că prin introducerea Ti în oțelul 18-8 se mărește perioada minimă de încălzire și se micșorează temperatura maximă la care oțelul devine susceptibil la coroziune intercristalină.

Perioada minimă de încălzire care determină susceptibilitatea la coroziune intercristalină a oțelului 1Cr18Ni9Ti, cu raportul Ti/C de 5,3 și 5,5 la 650—675°C este de 4—6 ore; cu raportul 8,3, minimul de timp la 625—650°C este de 70 ore; cu raportul 11,6, la 575°C este de 500 ore (fig. 5).

Influența titanului asupra temperaturii și a timpului necesar pentru coroziune intercristalină poate fi

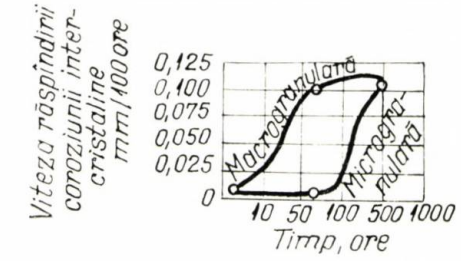


Fig. 6. Viteza de răspîndire a coroziunii intercristaline pentru micro şi macro granule cu compoziţia: 17,6 Cr; 8,8% Ni: 0,005% C în funcţie de timp.

explicată prin influenţa lui asupra vitezei de formare a carburii de crom în timpul încălzirii. După răcire de la 1050°C o parte a titanului din oţelul 1Cr18Ni9Ti este legată în carburi şi, de aceea, valoarea carbonului capabil să se combine în carbura de crom este mai mică decît în oţelul 18—8, fără conţinut de titan. În legătură cu aceasta, introducerea titanului în oţelul 18—8 este analogă unei descreşteri în concentraţia carbonului (fig. 5). O creştere a temperaturii de călire de la 1050 la 1200°C micşorează perioada de încălzire la temperaturi periculoase care provoacă susceptibilitatea la coroziunea intercristalină. Concentraţia titanului şi a cromului în carbură variază după cum eprubeta se găseşte după călire sau după recoacere de stabilizare.

4. *Influenţa mărimii granulelor*

În ceea ce priveşte influenţa mărimii acestora se arată [9] că coroziunea se răspîndeşte relativ repede în adîncimea oţelului la graniţele granulelor, în special pentru granulele mari de austenită (fig. 6).

Cercetîndu-se influenţa deformării la cald prin laminare asupra coroziunii intercristaline a oţelului 1Cr18Ni9Ti [23] se arată că, dacă după laminare oţelul a fost încălzit timp de 2 ore la 650°C şi după 100 ore la 550°C acesta este susceptibil la coroziune. Mostrele acestui oţel, răcite brusc de la 1050°C şi apoi încălzite la aceeaşi temperatură şi menţinute acelaşi număr de ore nu are însă susceptibilitate la coroziunea intercristalină.

Alţi autori arată că deformaţiile plastice constituie un proces complex, legat de modificări importante ale macro-micro şi submicrostructurii metalelor şi aliajelor, iar aceste modificări de structură duc la crearea tensiunilor reziduale de ordinul întîi, de ordinele al doilea şi al treilea, fapt care are un rol esenţial în coroziunea intercristalină (şi în fisurarea prin coroziune).

În ceea ce priveşte deformarea la rece a oţelului placat, ea micşorează coroziunea intercristalină [8, 9].

Cu toate că unii autori consideră că tabla se comportă la coroziune ca şi oţelul stratului de placare, avînd aceleaşi proprietăţi anticorosive, alţi autori arată, fără să explice cauza, că există o anumită diferenţă din acest punct de vedere. Astfel, se precizează că rezistenţa împotriva fisurării datorită coroziunii şi a oboselii la coroziune a straturilor de placare sînt, cîteodată, mai mari decît la acelaşi oţel singur [9].

Pînă în prezent, diferiţi autori propun, pentru creşterea rezistenţei oţelurilor inoxidabile la coroziune intercristalină, următoarele metode:

1. Micşorarea concentraţiei de carbon [17]. Însă, chiar cu concentraţii joase de carbon, cîteodată oţelurile inoxidabile nu au o rezistenţă înaltă la coroziune intercristalină.

2. Adaosul de titan pentru formarea de carburi nu întotdeauna asigură oţelului inoxidabil insensibilitatea la coroziunea intercristalină [8, 17].

3. Recoacerea de stabilizare (la 850—870°C) a pieselor din oţel 1Cr18Ni9Ti este interzisă pentru multe piese şi, în plus, este complicată [24].

4. Călirea pieselor la 1050—1100°C, care, de asemenea, este complicată, în special în cazul pieselor mari şi poate duce la deformare.

Astfel, nici una dintre metodele principale pentru protecţia oţelurilor inoxidabile contra coroziunii intercristaline nu prezintă o soluţie completă a problemei şi, aşa cum se arată de unii cercetători, sînt necesare în acest domeniu alte cercetări.

Influenţa deformărilor la cald asupra coroziunii intercristaline este tratată puţin în literatură şi nu se tratează deloc influenţa regimurilor de presiuni de laminare asupra acestei probleme, la tablele placate.

Bibliografie

1. Stoian, L. Revista transporturi auto, navale şi aeriene, nr. 6, 1972.
2. Shreie, L. L. COROSION 1, 1963.
3. Medovar, B. I., Langer, N. A. şi Kurtepov, M. M. Coroziunea intercristalină de-a lungul cusuturilor sudate în oţeluri stabilizate de tipul 18—8. Maşghiz, Moskova, 1960.
4. * * * Placarea oţelului (documentare), 1961, I.C.E.M.
5. Golubev, A. I. Rolul componenţilor intermetalici în procesele selective de coroziune, Maşghiz, Moskova, 1960.
6. Levin, I. A. Coroziunea intercristalină şi coroziunea metalelor sub acţiunea tensiunii. Biroul consultant, New York, 1962.
7. Arkharov, V. I. Absorbţia intercristalină internă a elementelor adiţionale dizolvate şi însemnătatea lor în coroziunea intercristalină, Maşghiz, Moskova, 1960.
8. Veingarten, A. M., Delle, V. A., Naschin, V. A. şi Sokolov, N. N. Sudostroitelinaia stali. Sudpromghiz, Leningrad, 1962.
9. Gladirevskaia, S. A., Meandrov, L. V., Golovanenko, J. A. şi Bicov, A. A. Dvuhsloinie stali v himicieskom maşinostroenii, Moskova, 1965.
10. *** Materials in Design Engineering: Mid — October, **60**, nr. 10, 1967.
11. Franţiu, I. Materiale metalice placate, Ed. tehnică, Bucureşti, 1969.
12. Zatova, E. V. Ciuvstvitelinosti stalei hrom-nichel-molibden medi v mejducristalinoi corozii, Maşghiz. Moskova, 1960.
13. Talov, N. P. Coroziunea intercristalină a oţelurilor austenitice mult rezistente în apa de mare, Maşhiz, Moskova, 1960.
14. Voeltzel, J. şi Henry, G. Studiul precipitării şi coroziunii intergranulare într-un oţel inoxidabil 18—12 T.
15. Talov, N. P. Coroziunea intercristalină a oţelurilor austenitice la coroziune în apa de mare, Maşghiz, 1960.
16. Guleaev, A. P. Coroziunea intercristalină a unor oţeluri inoxidabile austenitice, „Metallovedenie i termiceskaia obrabotka metallov", nr. 12, 1965.
17. Class, I. Influenţa rezistenţei la coroziune a oţelurilor crom-nichel inoxidabile prin variaţia conţinutului de adaosuri de aliere.
18. Khimnschi, F. E. şi Istrina, Z. F. Susceptibilitatea oţelurilor crom nichel 1Cr18Ni9Ti la coroziunea intercristalină, Maşghiz, Moskova, 1960.
19. Bourrat, J. şi Hochmann, J. Les mémoires scientifiques de la revue de métalurgie, nr. 12, dec. 1962.
20. Lederer, A. Metalurgia, nr. 1, 1970.
21. Gîmbutan, N. Cercetări metalurgice, **13**, 1972.
22. Schoepfer, R. Revue de métalurgie, nr. 9, 1972.
23. Cheskic, Gh. I., Yolfson, S. I. şi Medvedev, Yu. S. Influenţa încălzirii prelungite asupra predispoziţiei oţelului 1Cr18Ni9Ti la coroziunea intercristalină Maşghiz, Moskova, 1960.
24. Babakov, A. A. Aliaje de două faze — o metodă pentru creşterea oţelurilor inoxidabile la coroziunea intercristalină. Maşghiz, Moskova 1960.

Utilizarea reactivului Dragendorff în C.S.S., în cazul adsorbanţilor şi developanţilor alcalini

În lucrările cromatografice pe strat subţire (C.S.S.) pentru detectarea multor compuşi organici, în special baze cu azot, esteri, eteri etc., reactivul DRAGENDORFF constituie un mod de lucru curent, operaţie ce se execută prin pulverizarea cromatoplăcii [1].

Acest reactiv de culoare roşie-portocalie, ce este, de fapt, un complex format dintr-o sare de bismut şi iodură de potasiu (sau sodiu), preparat în mediul acid ($Me^I[Bi\ I_4]$) prin mai multe procedee [1,2], nu este stabil în mediul alcalin, decolorîndu-se.

Cromatoplăcile pulverizate cu reactivul DRAGENDORFF se prezintă după uscare cu un fond galben-portocaliu, petele ce au reacţionat (ce reprezintă, de fapt, precipitatele sub formă de complecşi ale compuşilor cu acest reactiv) fiind roşii, maronii, roşii-portocalii etc., de la caz la caz [1].

În unele situaţii experimentale, condiţiile de separare impun însă un adsorbant (suport) alcalin (realizat prin alcalinizarea în prealabil a acestuia) sau un developant bazic. Acest lucru duce, implicit, la neajunsuri, atunci cînd se încearcă sau se impune detectarea prin procedeul pulverizării cu reactivul menţionat, deoarece culorile obţinute nu sînt stabile, întreaga cromatoplacă decolorîndu-se. De aceea, este necesară fie o pulverizare repetată cu acest reactiv (ce are un *p*H acid), fie o uscare şi aerisire îndelungată, în situaţia în care s-a utilizat un developant bazic, volatil. În ambele cazuri, însă, se pot ivi o serie de dificultăţi legate de: o eventuală deteriorare a integrităţii suportului sau chiar o deplasare a petelor (datorită pulverizărilor repetate); o decolorare ulterioară a cromatoplăcii (ce nu mai poate fi astfel păstrată un timp mai îndelungat); sau se impune prelungirea duratei experimentărilor ca urmare a necesităţii unei aerisiri mai îndelungate (atunci cînd developantul a conţinut şi un component bazic volatil), situaţie în care mulţi compuşi organici volatili (spre exemplu, bazele piridinice) pot scădea în concentraţie.

Pe de altă parte, experimentările repetate de rutină, în care s-a folosit reactivul DRAGENDORFF pentru detectarea compuşilor, au dus la concluzia că şi în situaţia în care adsorbantul sau developantul nu erau alcalini, culoarea tot nu era stabilă în timp (decolorîndu-se sau schimbîndu-şi culoarea atît petele, cît şi fondul cromatoplăcii, mai ales în situaţia Al_2O_3 ce este slab bazic). De data aceasta, fenomenul trebuie legat şi de reţeta prin care s-a preparat reactivul menţionat [1, 2] care, poate asigura, în primul rînd, un *p*H mai mult sau mai puţin acid, pe o durată mai scurtă sau mai lungă de timp, deci, şi o stabilizare a complexului.

În cazul cromatografiei pe hîrtie Hais şi Macek [3] citează procedeul de stabilizare a culorii indicînd pulverizarea hîrtiei în prealabil cu o soluţie de acid acetic sau pulverizarea repetată cu reactivul DRAGENDORFF.

S-a constatat anterior că reactivul DRAGENDORFF, preparat după o reţetă combinată a mai multor procedee, în compoziţia căruia s-au inclus, în anumite proporţii, acidul tartric, acetic, clorhidric şi acetona, oferă rezultate satisfăcătoare şi operativitate în execuţie în majoritatea experimentărilor, culorile fiind şi stabile în timp [2].

Ca urmare, reluînd de data aceasta cercetările în vederea înlăturării dezavantajelor cauzate de adsorbanţii sau developanţii alcalini, s-a constatat că dacă se pulverizează cromatoplaca cu o soluţie acidă înaintea pulverizării cu reactivul DRAGENDORFF, se pot obţine rezultatele scontate, cu condiţia de a alcătui acest „agent de acidulare" după o anumită reţetă.

În acest sens, s-a ajuns la prepararea unei soluţii în compoziţia căreia s-a inclus acid tartric şi acetic, apă şi acetonă. Cei doi acizi realizează mediul acid necesar stabilizării complecşilor formaţi ($Me^I \cdot [Bi\ I_4]$) pentru fondul plăcii şi respectiv, ($COMPUS \cdot [Bi\ I_4]$) pentru unele pete; acetona favorizînd o uscare rapidă, conferă deci operativitate procedeului.

Cromatoplăcile, tratate înaintea pulverizării cu reactivul DRAGENDORFF, cu soluţia acidă menţionată, s-au uscat rapid, culorile obţinute după detectarea cu agentul cromogen fiind stabile timp foarte îndelungat, chiar şi în situaţia adsorbanţilor sau developanţilor alcalini. În acest fel s-au putut obţine chiar cromatoplăci după care petele colorate au fost apoi măsurate densitometric, înlăturîndu-se şi pericolul ca eventualii compuşi organici bazici volatili, prezenţi în pete, să scadă în concentraţie prin volatilizare parţială, (o dată cu trecerea sub formă de săruri se obţin compuşi nevolatili).

Modul de lucru: soluţia acidă pentru stabilizare se prepară astfel: se dizolvă 0,5 g acid tartric într-un amestec format din 20 ml acid acetic glacial + 10 ml apă distilată.

Înainte de utilizare, se amestecă volume egale din soluţia astfel obţinută cu acetonă.

Modul de utilizare: după developare, cromatoplaca se usucă şi se aerisește, în general, în atmosfera camerei (de la caz la caz) sau cu aer cald, o durată de 5—10′ fiind suficientă.

Apoi, se pulverizează cromatoplaca cu soluţie acidă (amestec în proporţii egale V/V cu acetonă), 10 ml fiind suficienţi pentru o placă de 10/20 cm.

Se poate considera că scopul procedeului a fost atins atunci cînd mirosul de acid acetic persistă și după 10—15′ de aerisire și uscare (operații ce se realizează de la caz la caz în atmosfera camerei, la cald etc.) După acest interval de timp, se poate pulveriza cu reactivul DRAGENDORFF, obținîndu-se un fond galben-portocaliu și pete de culoare corespunzătoare complexului format cu compușii respectivi.

Procedeul este indicat în special cînd „mediul" (cromatoplaca) este alcalin.

Concluzii

Pentru a obține un mediu corespunzător stabilizării coloratiei cromatoplăcii și a petelor după pulverizarea cu reactivul DRAGENDORFF, se propune pulverizarea, în prealabil, cu o soluție de acid tartric + acid acetic în apă și acetonă.

Procedeul este indicat în special atunci cînd adsorbantul este alcalin sau cînd s-a folosit un developant bazic. Se obțin colorații stabile ale petelor ce pot fi măsurate în anumite cazuri densitometric.

Bibliografie

1. Stahl, E. — Thin Layer Chromatography. A Laboratory Handbook — Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New-York. 1969, p. 873.
2. Enache, St. și Constantinescu, T. — Farmacia, București **18**, nr. 3, 1970, p. 149.
3. Hais, I. M. și Macek, K. — Cromatografie pe hîrtie Ed. tehnică București 1960, p. 548.

M. Fătu

Analiza băilor de fosfatare a materialelor feroase.

Dozarea rapidă a ionilor azotic și fosforic în prezența sărurilor sale

Metoda este aplicată la analiza aciditătii libere a băilor de fosfatare formate din azotat de zinc și fosfat primar de zinc, folosite, în special, în fluxul tehnologic de ambutisare a materialelor feroase.

Aciditatea liberă se definește ca fiind cantitatea de acid ce rămîne în soluție după îndepărtarea sau mascarea ionului metalic [1]. Acest lucru permite evaluarea acidului, independent de concentrația ionului metalic prezent.

Determinarea aciditătii libere (adică a conținutului total de anioni), în prezența sărurilor metalelor grele, găsește aplicații în foarte multe ramuri ale industriei.

Problema determinării aciditătii libere este valabilă încă de la primele faze ale prelucrării materiilor prime, pînă la obținerea produselor finite, fiind o caracteristică esențială de urmărire a diferitelor procese industriale. Spre exemplu, se întîlnește în procesul de fabricare a îngrășămintelor, a diferitelor produse alimentare, a medicamentelor, a reactivilor chimici, în cursul proceselor tehnologice de separare a metalelor din băile de electroliză, a acoperirilor și polizărilor electrolitice etc.

Posibilitățile titrării clasice acido-bazice sînt limitate, în cazul prezenței în soluție a cationilor metalelor grele.

În cele ce urmează se vor face referiri în special la analiza băilor de fosfatare, ce ridică unele probleme deosebite atît în ceea ce privește studiul determinării gradului de uzură a acestora, cît și în ceea ce privește urmărirea pe flux tehnologic a aciditătii libere.

În cazul acesta, titrarea cu soluție de hidroxid de sodiu are drept consecință precipitarea hidroxizilor metalelor grele și a sărurilor bazice, înainte de neutralizarea completă a acidului. Mai mult, prezența ionilor de fier formați în urma procesului de fosfatare, pe lîngă faptul că împiedică virajul indicatorului la punctul de echilibru, generează erori în plus, datorită formării hidroxizilor colorați și consumului în plus de reactiv.

Celelalte metode, ce utilizează determinarea activității ionilor de hidrogen, care depinde, în cele din urmă, de natura și concentrația ionilor din soluție, și anume metodele clasice: gravimetrice, prin precipitare sau Redox sînt metode greoaie și de lungă durată.

Din aceste motive, s-a recurs la metode care îndepărtează sau maschează ionii metalici prezenți, metode bazate pe precipitare, extracție, schimbători de ioni sau complexare.

Dacă metodele prin precipitare au neajunsul că absorb acid precipitat și în cazul mai multor cationi, dacă găsirea unui reactiv potrivit este destul de dificilă, metodele prin extracție și schimb ionic necesită timp îndelungat, iar uneori duc chiar la rezultate eronate din cauza fie a coeficientului diferit de repartiție determinat de concentrația ionilor, fie a hidrolizei.

Metodele recent folosite prin mascarea (complexarea) cationilor grei sînt mult mai rapide. Cele mai indicate metode cu rezultate mulțumitoare în ceea ce privește rapiditatea și precizia analizelor [1] rămîn tot metodele prin complexare. Și în această direcție se întîlnesc însă metode diferite: metode în care se folosesc complexanți care să nu genereze ioni de H^+ sau OH^- în soluție. Acestea sînt cele mai indicate în special atunci cînd se cere aflarea numai a

acidității libere, prin utilizarea oxalatului de sodiu, gluconatului de sodiu, tiocianaților, fluorurilor și polifosfaților sau metode din care în urma complexării (mascării metalelor grele) rezultă o cantitate echivalentă de acid, utilizînd complexonii I, IV etc.

Cunoscîndu-se faptul că este necesară determinarea simultană și a cationilor, s-a găsit utilă și rapidă folosirea acestei ultime metode atît pentru determinarea conținutului total de anioni (azotic și fosforic), cît și pentru analiza compoziției băilor. În vederea realizării acestui lucru s-a plecat de la extinderea ideii utilizării complexonului III în titrarea acido-bazică [2].

În principiu deci, prin utilizarea complexonului III, problema se simplifică foarte mult, în sensul că toată analiza se va reduce la titrarea alcalimetrică a unui amestec de acid azotic și acid fosforic [2] întrucît prin complexarea cationilor grei rezultă, conform reacțiilor (1) și (2), o cantitate echivalentă de acid azotic și fosforic.

$$Zn\ (NO_3)_2 + Na_2H_2Y = Na_2ZnY + 2\ HNO_3 \qquad (1)$$

$$Zn\ (H_2PO_4)_2 + Na_2H_2\ Y = Na_2ZnY + 2\ H_3PO_4 \qquad (2)$$

$$Fe^{2+}(X) + Na_2H_2\ Y = Na_2FeY + 2\ H(X) \qquad (3)$$

în care X pot fi anionii prezenți în soluție (NO_3^- sau $H_2PO_4^-$).

Cantitatea de acid, rezultată în urma complexării fierului conform reacției (3), se poate afla prin determinarea conținutului de fier din soluție, lucru care interesează, în deosebi, în vederea determinării și a gradului de uzură a băilor de fosfatare.

Determinîndu-se și zincul în vederea aflării compoziției băilor, tot prin metoda complexometrică, rezultă că, în final, se poate cunoaște cantitatea de complexoni necesară complexării (mascării) cationilor din soluție, lucru foarte important pentru aplicarea metodei propuse, adică dozarea alcalimetrică a anionilor. După ce în prealabil soluția de complexon, echivalentă complexării Zn^{2+} și Fe^{2+} din soluție este verificată în prezență de V.B.C. (verde de brom crezol), rămîne ca, în final, să se utilizeze foarte simplu calculul titrării alcalimetrice a unui amestec de acid monovalent, în prezența unui acid trivalent (1), folosind următoarele formule:

$$\text{mg } PO_4^{3-} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot 9{,}6 \cdot T}{3{,}99} \qquad (4)$$

$$\text{mg } NO_3^- = \frac{V_1 - (V_2 - V_1) \cdot 6{,}2 \cdot T}{3{,}99} \qquad (5)$$

în care:

V_1 — reprezintă volumul soluției de NaOH 0,1 N folosit la titrarea soluției de analizat după complexare, în prezență de V.B.C., în cm³.

V_2 — volumul soluției de NaOH 0,1 N folosit la titrarea soluției de analizat după complexare, în prezență de fenolftaleină (F), în cm³.

9,6 și 6,2 — echivalenți—gram a ionilor de PO_4^{3-} și NO_3^-, în mg.

T — titrul soluției de NaOH 0,1 N.

În cazul în care interesează numai conținutul de anioni echivalenți cantității de zinc din soluție, excluzînd anionii echivalenți conținutului de fier II prezenți, pot fi utilizate următoarele formule:

$$\text{mg } PO_4^{3-} = \frac{(V_2 - n_2) - (V_1 - n_1)\, 9{,}6 \cdot T}{3{,}99} \qquad (6)$$

$$\text{mg } NO_3^- = \frac{(V_1 - n_1) - (V_2 - n_2) - (V_1 - n_1) \cdot 6{,}2 \cdot T}{3{,}99} \qquad (7)$$

în care: n_1 și n_2, fiind niște factori rezultați în urma prezenței fierului în soluție, reprezintă cantitatea necesară de NaOH 0,1 N neutralizării acidului echivalent conținutului de Fe din soluție în urma complexării acestuia, conform reacției (3); n_1 — titrare în prezență de V.B.C. și n_2 — în prezență de fenolftaleină ca indicatori (2).

Reactivii folosiți

Hidroxid de sodiu, soluție 0,1 N.

Complexon III (trilon B., natriu EDTA) 0,1 m: 37,25 g complexon III se dizolvă în 900 cm³ apă distilată într-un balon cotat de 1 litru. Se agită pînă la dizolvarea completă și se completează cu apă pînă la semn. Murexid (1 + 100): se mojarează o parte murexid cu 100 părți NaCl. Se păstrează în sticle brune, cu dop rodat.

Verde de Brom crezol soluție 0,04% în alcool sută la sută.

Fenolftaleină, soluție 1% în alcool 25% .

Acid sulfosalicilic, soluție apoasă 10%.

Acid sulfuric (d = 1,84)

Permanganat de potasiu, soluție 0,1 N.

Soluție tampon: 70 g NHCl + 570 cm³ soluție NH_4OH (d = 0,90) se amestecă și se completează cu apă distilată la 1 litru. Se păstrează de preferință în sticle din material plastic.

Modul de lucru

1. *Determinarea conținutului de zinc și fier din soluție*

Pentru determinarea conținutului de zinc și fier, se pot utiliza orice metode. Ținînd cont însă că în cursul analizei se utilizează complexonul III, este indicat a se folosi, de regulă, metodele complexometrice.

Zincul se titrează cu soluție de complexon III 0,1 M, în prezență de murexid ca indicator la pH = 8—9.

Fierul se titrează fie cu complexon III 0,1 M în prezență de acid sulfosalicilic ca indicator la pH = = 1—3, metodă însă puțin cam dificilă în condițiile în care Fe este prezent în cantități prea mici, din cauza prezenței ionului de fosfat care îl maschează (complexează) fie prin titrare cu permanganat de potasiu în mediu de acid sulfuric, metodă mai sigură.

Cantitatea de aproximativ 200 cm³ soluție recoltată din baia de fosfatare se filtrează printr-o hîrtie de filtru rapidă (bandă neagră), aruncîndu-se primele porțiuni de filtrat. Se ia o parte alicotă de 25 cm³, se trece într-un balon cotat de 250 cm³, se completează cu apă la semn și se omogenizează.

Tabela 1

ANALIZA UNUI AMESTEC CUNOSCUT DE SĂRURI

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 90 g/l, cm^3	$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 45 g/l, cm^3	H_2Y^{2-}, cm^3	NaOH 0,1N, cm^3		NO_3^-, g	PO_4^{3-}, g
			F	V.B.C.		
10	10	42,4	98,4	79,7	0,373	0,189
10	10	42,35	98,4	79,7	0,372	0,189
10	10	42,3	98,5	79,8	0,372	0,189
5	5	21,2	49,2	39,9	0,186	0,094

Tabela 2

ANALIZA PERIODICĂ A BĂILOR DE FOSFATARE

Soluție fosfatare, cm^3	H_2Y^{2-} pt. Zn, cm^3	H_2Y^{2-} pt. Fe, cm^3	H_2Y^{2-} total, cm^3	NaOH 0,1N, cm^3	NaOH 0,1N cm^3	PO_4^{3-}	NO_3^-
				F.	V.B.C.		
10	20	2	32	48	39	0,0864	0,186
10	18	2,4	21,4	46	38	0,0768	0,186
10	16	4	20	45,5	37,5	0,0672	0,186

Din soluția astfel obținută, se pregătesc patru probe a cîte 10 cm^3 fiecare, în patru baloane conice de 300 cm^3.

Pe primele două probe se titrează zincul și fierul separat cu soluție de complexon III 0,1 M, iar pe următoarele două probe se titrează acidul azotic și acidul fosforic rezultat cu soluție de hidroxid de sodiu 0,1 N, după adăugarea cantității corespunzătoare de complexon III o,1 M necesară complexării totale a zincului și a fierului din soluție.

Titrarea zincului: Una din cele patru probe de 10 cm^3 se diluează cu apă la 50 cm^3, se adaugă picătură cu picătură soluție-tampon pînă la apariția unui precipitat.

Se continuă adăugarea soluției-tampon pînă ce precipitatul format se dizolvă, presupunînd realizarea unui $pH = 8—9$, dacă nu se mai adaugă încă două, trei picături în exces. Se adaugă apoi circa 0,3—0,5 g murexid și se titrează cu soluție de complexon III 0,1 M, pînă la virajul soluției de la galben la violet (V_1 cm^3).

Titrarea fierului: Pe altă probă de 10 cm^3 soluție de analizat se oxidează fierul cu 1 cm^3 apă oxigenată 10%, se fierbe puțin soluția pentru descompunerea excesului de apă oxigenată, se răcește, se diluează cu apă distilată la circa 50 cm^3 și se stabilește $pH = 2—3$ cu HCl (1 + 1). Se titrează fierul cu soluție de complexon III 0,1 M în prezență de 1 cm^3 acid sulfosalicilic ca indicator, pînă la schimbarea colorației soluției de la roșu intens la galben-verzui (V'_2).

Fierul se mai poate determina și astfel: la proba de 10 cm^3 soluție de analizat care se diluează la circa 100 cm^3 cu apă distilată, se adaugă circa 5 cm^3 acid sulfuric concentrat, se răcește și se titrează cu soluție de permanganat de potasiu 0,1 N, pînă la culoarea slab roz, persistentă timp de 30 s. Din cantitatea de soluție de permanganat de potasiu 0,1 N utilizată corespunzător cantității de fier din soluție, se poate afla foarte simplu cantitatea de complexon III o,1 M corespunzătoare complexării fierului, ce interesează (V'_2).

2. *Titrarea acidului azotic și a acidului fosforic*

La următoarele două probe de 10 cm^3 soluție de analizat, se adaugă un volum $V = V'_1 + V'_2$ soluție, de complexon III 0,1 M corespunzătoare complexării totale a cationilor Zn și Fe din soluție.

O probă se titrează cu soluție de NaOH 0,1 N în prezență de 4—5 picături de V.B.C. ca indicator, pînă la schimbarea colorației soluției de la galben la albastru (V_1).

Cealaltă probă în prezență de fenolftaleină (după ce, în prealabil, s-au adăugat 5 g NaCl) pînă la schimbarea colorației de la incolor la roz (V_2).

În vederea eliminării erorilor din cauza alcalinității soluției de complexon III 0,1 M utilizată pentru complexarea cationilor Zn și Fe din soluție (V), se efectuează în prealabil neutralizarea acesteia cu soluție de HCl, în prezență de V.B.C., pînă la virajul în albastru.

Calcule

Conținutul de ioni azotic și fosforic se calculează utilizînd formulele (4), (5) sau (6), (7), care se simplifică în condițiile utilizării soluțiilor de hidroxid de sodiu exact 0,1 N, astfel:

$$PO_4^{3-} = 9{,}6\ (V_2 - V_1) \qquad (8)$$

$$NO_3^- = 6{,}2\ V_1 - (V_2 - V_1). \qquad (9)$$

Metoda a fost verificată experimental prin titrarea unor soluții pregătite cu conținutul de ioni azotic și fosforic cunoscute. (Tabela 1).

De asemenea, metoda a fost verificată în mod practic în cazul băilor de fosfatare utilizate în producție prin dozarea periodică a anionilor azotic și fosforic prin metode clasice: pentru PO_4^{3-} — metoda cu molibdat și pentru NO_3^- metoda Redox cu sulfat feros și permanganat de potasiu (3), tabela 2.

Bibliografie

1. Liteanu, C. Chimia analitică cantitativă. Volumetria. Edit. didactică și pedagogică, 1972.
2. Fătu M. Revista de chimie, **21**, nr. 6, 1970, p. 372.

Elena Beke

Analiza prin spectrografie de emisie a unor compuşi de litiu

În tehnica fabricării detectorilor termoluminiscenţi pentru radiaţii ionizante, şi pentru alte cazuri [1], este necesară fluorura de litiu foarte pură. Pentru obţinerea acesteia, la detectori termoluminiscenţi se folosesc unii compuşi chimici ai litiului: hidroxid de litiu, silicatul de litiu şi clorura de litiu.

În lucrarea de faţă, se fac cîteva observaţii în legătură cu analiza prin spectrografie de emisie a substanţelor arătate, şi se fac referiri, în special, la clorura de litiu, deoarece higroscopicitatea acesteia impune precauţiuni suplimentare.

Condiţii experimentale de lucru

S-au folosit: spectrograful de emisie cu cuarţ tip ISP-28, bare de grafit tip SU-103 Elektrokarbon Topolčany (R.S.C.), iar ca detectori, plăci spectrale Agfa-Gevaert tip 23 D-50.

Pentru a asigura păstrarea substanţei în craterul electrodului, avîndu-se în vedere higroscopicitatea sărurilor de litiu şi a clorurii de litiu, în special, şi pentru a asigura o ardere progresivă şi cît mai uniformă, s-au folosit electrozi de o formă adecvată acestui scop (fig. 1 a). Acest tip de electrozi are un ax central şi un capac în care s-a practicat un orificiu [2].

Pentru a reduce conţinutul de apă în probele de clorură de litiu, s-a folosit următorul procedeu: s-a evaporat în etuvă LiCl soluţie şi cu aceasta s-au umplut electrozii. Dar sistemul dovedindu-se greoi, s-a introdus în craterul electrodului chiar soluţia de studiat, cu ajutorul unei pipete, apoi s-au uscat probele astfel obţinute în etuvă timp de 8 ore, la temperatura de 110°C. S-a controlat greutatea per probă atît la pipetare (soluţie de concentraţie dată), cît şi prin cîntărire după uscare, avînd în medie 30 mg de LiCl. Introducerea în dispozitivul de descărcare în arc s-a făcut luînd fiecare probă direct din etuvă. Datorită formei electrozilor folosiţi, s-a putut lucra cu apă restantă în probe, în felul acesta scurtîndu-se durata efectuării analizei.

Încălzirea probelor în electrozi s-a făcut timp de 30 s la 6,2 A, 30 s la 6,4 A şi apoi, pînă la evaporare totală, la 7 A. Durata de evaporare totală în arc a fost, în medie, de 4 minute.

La celelalte substanţe, condiţiile de lucru au fost aceleaşi în afară de silicatul de litiu, la care s-a înmuiat electrodul (fig. 1 b) în soluţie şi s-a uscat în etuvă, greutatea probelor fiind, în medie, 15 mg (înmuierea a fost necesară din cauza caracterului sticlos al substanţei).

Timpul de expunere fiind de cîteva minute, s-a lucrat cu un filtru optic în trei trepte de transparenţă (100; 50; 8%). Plăcile spectrale au fost prelucrate prin înregistrare, cu ajutorul unui microfotometru tip Vitatron (R.F.G.), folosindu-se treapta de transparenţă de 50% a filtrului în trepte.

Rezultate experimentale

Spectrul litiului, element majoritar în toate substanţele analizate, se caracterizează, datorită structurii sale atomice, prin concentrarea energiei într-un număr relativ mic de linii, în zona de ultraviolet a spectrului (cea care interesează). S-au identificat liniile litiului, precum şi liniile următoarelor impurităţi: Ca, Mg, Fe, Al, Si, Na, Ti, Cu [3]. La spectrele clorurii de litiu s-au făcut rapoartele densităţilor de înegrire ale cîte unei linii aparţinînd impurităţilor şi a unei linii a litiului, cea mai apropiată pe placă, de linia-impuritate. S-a lucrat cu următoarele linii: Li 4273; 3232; 2641; 2562 Å; Al 3092 Å; Ca 4227 Å; Mg

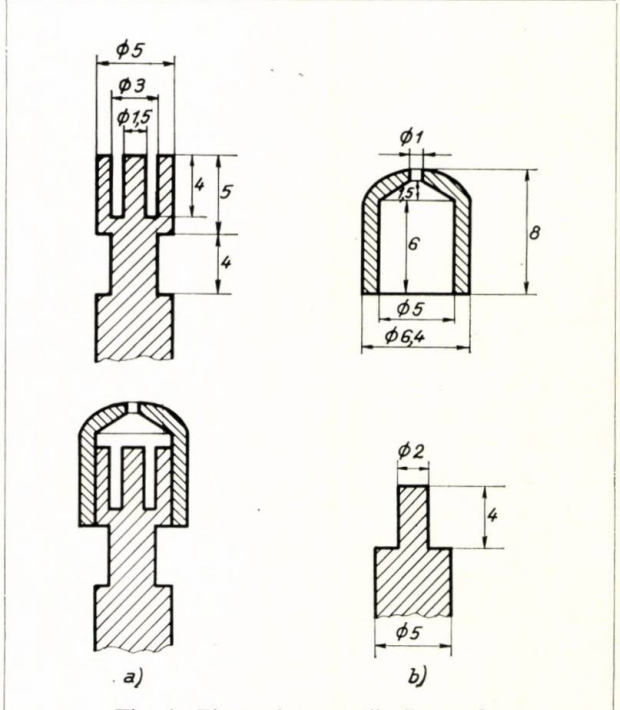


Fig. 1. Electrozi spectrali din grafit:
a. pentru LiCl.
b. pentru silicat de Li

Fig. 2.

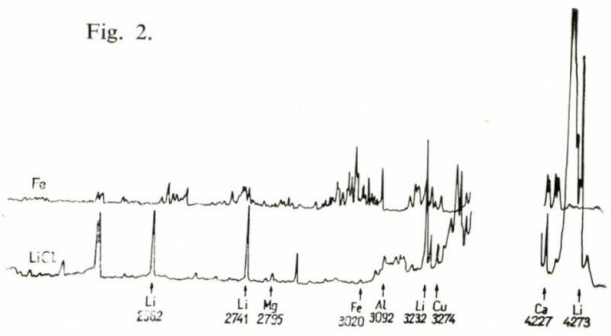


Fig. 3.

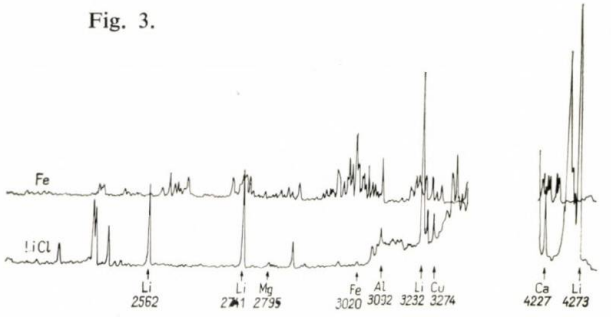


Tabela 1

SCĂDEREA RAPOARTELOR ÎNEGRIRII LINIILOR DE LITIU (LINIILE DE IMPURITATE ÎN URMA PURIFICĂRII CLORURII DE LITIU)

Elementul	LiCl inițială	LiCl purificată
Ca	0,358	0,336
Fe	0,050	0,022
Mg	0,078	0,052
Al	0,134	0,092
Cu	0,149 0,061 *	0,154 0,052 *,

* Valori suplimentare date pentru a arăta existența scăderii rapoartelor și în cazul cuprului.

Se poate considera că metoda de analiză, la care s-a oprit autorul și în cazul căreia utilizarea unor electrozi cu o formă specială prezintă importanță, este,

Tabela 2

CONCENTRAȚIA IMPURITĂȚILOR ÎN CLORURA DE LITIU.

Proba	Elementele impurității							
	Ca	Al	Cu	Fe	Mg	Na	Si	Ti
Tip U_5; U_8	0,001—0,03	0,03	0,0001—0,0003	0,003—0,01	0,001	0,01—0,03	>5,0	<0,03
LiOH	0,001	<0,001	0,0001—0,0003	<0,001	0,001	0,01—0,03	0,003	—
Li_2SIO_3	0,001—0,03	0,001—0,003	0,0001—0,0003	0,003—0,01	0,001	0,1—0,3	>5,0	<0,03
LiCl	0,1	0,001—0,003	0,0001—0,0003	<0,001	0,001	0,01—0,03	0,03	

2795 Å; Cu 3274 Å Fe 3020 Å. În figurile 2 și 3 se dau spectrele obținute pentru clorura de litiu. S-a evidențiat reducerea acestor rapoarte prin procesul de purificare. Se observă o fluctuație a rezultatelor, mai pronunțată la cupru, care se atribuie concentrației foarte mici a acestui element în probe. Tabela 1 cuprinde date care reprezintă media valorilor din 4 spectre.

S-a făcut determinarea semicantitativă a concentrației impurităților prin metoda liniilor ultime [4], adică acelea care dispar ultimele la scăderea concentrației elementului impuritate (tabela 2).

în același timp, comodă și eficientă pentru controlul relativ al procesului de purificare a compușilor de litiu.

Bibliografie

1. Anbinder, I. S., Zaharia, N. F., Jihareva, E. A. Zhurnal prikladnoi spektroskopii, **18**, nr. 4, 1973, p. 567.
2. Ahrens, L. H., Taylor, S. R. Spectrochemical analysis, Pergamon Press, 1961, p. 59.
3. Kalinin, S. K., Iabneli, A. A., Alekseeva, A. I., Marzuvanov, V. L., Naimark, L. E. Atlas spektralnih linii dlia kvarțevovo spektrografa, Gosgeoltehizdat, Moskva, 1959.
4. Kalinin, S. K., Fain, Z. E., Spektralnii analiz mineralnovo sîria, Izd. Ak. Nauk. Kazahskoi S.S.R., Alma-Ata, 1962, p. 129, 139, 146, 147, 148, 190, 202, 208.

C. Manoliu, Bălaşa Tomi şi Felicia Petruc

Studiu comparativ al comportării cobaltului în emisie în flacără în prezenţa unor anioni

Cobaltul este un element relativ puţin studiat din punctul de vedere al comportării sale emisive în fotometria de flacără [1—8]. De aceea, în cele ce urmează se prezintă un studiu comparativ al determinărilor de cobalt, cu ajutorul flăcării de aer-acetilenă, sub diverse forme ca: sulfat, clorură, azotat, formiat, şi acţiunea acestor acizi asupra emisiei cobaltului.

Partea experimentală

S-au trasat curbe de calibrare, în condiţii de lucru identice, pentru sulfat, clorură, azotat şi formiat de cobalt, comparîndu-se apoi curbele obţinute cu ajutorul calculului statistic [9—11].

Aparatura folosită: spectrofotometru SP 90 A UNICAM, prevăzut cu înregistrator SP 22, dispozitiv automat de întroducere a probelor SP 92, lucrîndu-se cu arzător de emisie pentru aer-acetilenă.

Condiţiile de lucru: lungimea de undă, 346,5 nm; deschiderea fantei, 0,2 mm; în emisie; sensibilitate mare; amplificare 3; atenuare 2; filtru clar 1; debit de acetilenă 800 cm³/min; debit de aer 5 l/min.

Reactivii folosiţi: soluţie de azotat de cobalt JM 877 cu o concentraţie de 1,52 mg Co/cm³, soluţie de sulfat de cobalt JM 876 cu o concentraţie de 3,3 mg Co/cm³, soluţie de clorură de cobalt cu o concentraţie de 2,38 mg Co/cm³ şi o soluţie de formiat de cobalt cu o concentraţie de 2,0 mg Co/cm³. Ultimele două soluţii au fost obţinute prin dizolvarea cantităţii corespunzătoare de carbonat de cobalt în acid clorhidric, respectiv formic, excesul de acid fiind îndepărtat prin recristalizări repetate în apă. Titrul tuturor soluţiilor a fost verificat prin titrare complexometrică, şi prin dozare gravimetrică sub formă de sulfat de cobalt anhidru.

Modul de lucru: Din soluţiile de bază, cu conţinutul în cobalt arătat mai sus, s-au preparat seturi de 5 pînă la 8 baloane de 100 cm³, cu soluţii etalon, cu concentraţii în cobalt cuprinse între 1,5 şi 20 mg%.

Tabela 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE DE LA ÎNREGISTRAREA SOLUŢIEI DE FORMIAT DE COBALT

mg CO% x	Div. galv. y	Rezultate
2,0	9,0	$\Sigma x = 60$; $\Sigma x^2 = 688$; $\Sigma y = 268{,}5$; $(\Sigma x)^2 = 3600$
4,0	18,0	$\Sigma xy = 3074$; $n = 7$; $k = 5$; $\bar{x} = 8{,}57$;
6,0	27,0	$S = 0{,}4485$; $s = 0{,}2994$; $A_0 = 0{,}2368$
8,0	35,5	$A_1 = 4{,}4473$
10,0	45,0	$y = 0{,}2368 + 4{,}4473\ x$
12,0	54,0	
18,0	80,0	

Tabela 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE DE LA ÎNREGISTRAREA SOLUŢIEI DE AZOTAT DE COBALT

mg Co% x	Div. galv. y	Rezultate
1,52	6,5	$\Sigma x = 44{,}08$; $\Sigma x^2 = 358{,}11$; $\Sigma y = 188{,}6$;
3,04	12,0	$\Sigma xy = 1523{,}19$; $(\Sigma x)^2 = 1943{,}05$
4,56	20,0	$A_0 = 0{,}7053$; $A_1 = 4{,}1667$; $n = 7$; $k = 5$
6,08	26,5	
7,60	32,5	$\bar{x} = 6{,}29$; $S = 3{,}3139$; $s = 0{,}8140$;
9,12	39,6	$y = 0{,}7053 + 4{,}1665\ x$
12,16	51,5	

Tabela 3

REZULTATELE EXPERIMENTALE DE LA ÎNREGISTRAREA SOLUȚIEI DE CLORURĂ DE COBALT

mg Co % x	Div. galv. y	Rezultate
2,38	10,5	$\Sigma x = 69{,}02$; $\Sigma x^2 = 877{,}98$; $\Sigma y = 300{,}5$;
4,76	20,5	$\Sigma xy = 3828{,}23$; $(\Sigma x)^2 = 4763{,}76$; n 7;
7,14	31,0	$S = 2{,}4161$; $s = 0{,}6951$; $\bar{x} = 9{,}86$;
9,52	41,5	$A_0 = -0{,}2827$; $A_1 = 4{,}3824$; $k = 5$;
11,90	52,0	$y = -0{,}2827 + 4{,}3824\ x$
14,28	61,0	
19,04	84,0	

Tabela 4

REZULTATELE EXPERIMENTALE DE LA ÎNREGISTRAREA SOLUȚIEI DE SULFAT DE COBALT

mg Co % x	Div. galv. y	Rezultate
3,3	12,0	$\Sigma x = 69{,}3$; $\Sigma x^2 = 990{,}90$; $\Sigma y = 262$;
6,6	24,5	$\Sigma xy = 3750{,}45$; $(x)^2 = 4802{,}49$; $n = 6$;
13,2	50,0	$k = 4$; $\bar{x} = 11{,}55$; $A_0 = -0{,}2333$;
16,5	62,0	$A_1 = 3{,}8008$; S $= 3{,}7464$; $s = 0{,}9678$;
19,8	75,0	$y = 0{,}2333 + 3{,}8008\ x$

Aceste soluții au fost fotometrate în condițiile de lucru arătate. Rezultatele experimentale obținute sînt redate în tabelele 1—4.

Figura 1 reprezintă grafic cele 4 curbe de calibrare. În continuare, s-a studiat influența excesului de acid asupra sării sale de cobalt, rezultatele experimentale fiind redate în tabelele 5—8, unde, asupra unei soluții cu concentrație constantă în Co, s-au adăugat cantități crescînde de acid, măsurîndu-se intensitatea emisivă a Co, în condițiile curbelor de calibrare.

Din datele experimentale, s-a ajuns la concluzia că celor patru săruri de cobalt, le corespund patru curbe de calibrare, reprezentate prin cele patru ecuații (fig. 1):

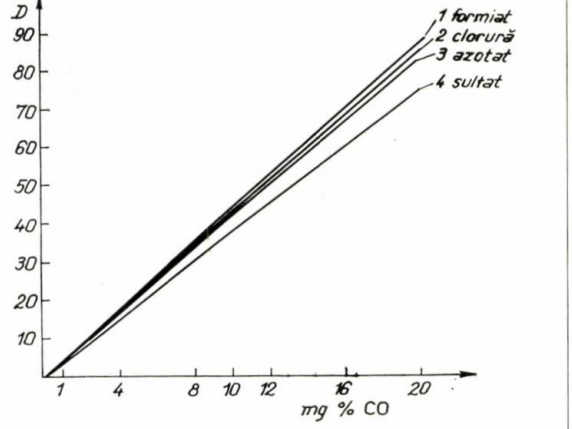


Fig 1.

formiat de cobalt $y = 0{,}2368 + 4{,}4473\ x$ (1)
azotat de cobalt $y = 0{,}7053 + 4{,}1665\ x$ (2)
clorură de cobalt $y = -0{,}2827 + 4{,}3824\ x$ (3)
sulfat de cobalt $y = -0{,}2333 + 3{,}800\ x$ (4)

Tabela 5

REZULTATELE EXPERIMENTALE LA ADAOSUL DE NO_3H LA O SOLUȚIE DE AZOTAT DE COBALT

cm³ acid adăugat	Div. galv.
0,0	15,0
1,0	13,0
2,0	9,0
5,0	6,0

Tabela 6

REZULTATELE EXPERIMENTALE LA ADAOSUL DE HCl LA O SOLUȚIE DE CLORURĂ DE COBALT

cm³ acid adăugat	Div. galv.
0,0	25,0
1,0	23,0
2,0	19,0
5,0	16,0

Tabela 7

REZULTATELE EXPERIMENTALE LA ADAOSUL DE H_2SO_4 LA O SOLUȚIE DE SULFAT DE COBALT

cm³ acid adăugat	Div. galv.
0,0	29,0
1,0	30,0
3,0	34,0

Tabela 8

REZULTATELE EXPERIMENTALE LA ADAOSUL DE ACID FORMIC LA O SOLUȚIE DE FORMIAT DE COBALT

cm³ acid adăugat	Div. galv.
0,0	13,5
0,5	13,0
1,0	13,5
2,0	13,0
3,0	12,5

La prima vedere, trei ecuații par să reprezinte curbe de calibrare practic identice, în limita erorilor experimentale, numai curba de calibrare a sulfatului de cobalt prezentînd un coeficient unghiular mult diferit de celelalte trei. Din acest motiv, este necesar să se verifice dacă cele trei curbe de calibrare (2, 3 și 4) diferă sau nu semnificativ de prima (1).

În acest scop, în primul rînd, se verifică ipoteza egalităților dispersiilor cauzate de împrăștierea punctelor în jurul dreptelor de regresie pentru perechile 1—2; 1—3 și 1—4, cu ajutorul criteriului „F", obținîndu-se următoarele rezultate:

$$F_1 = 7{,}39;\ F_2 = 5{,}39 \text{ și } F_3 = 8{,}39$$

În toate cazurile avem deci, F calculat $> 5{,}05 = F$ tabelar, încît pentru calcularea coeficienților unghiulari s-a calculat valoarea criteriului „t" cu ajutorul relației adaptate în acest caz și anume:

$$t = \frac{|A_1 - A_i|}{\sqrt{\frac{s_2^1}{m\Sigma x_1^2 - (\Sigma x_1)^2} - \frac{s_2^2}{m \cdot \Sigma x_2^2 - (\Sigma x_2)^2}}}$$

stabilindu-se numărul gradelor de libertate cu care se distribuie aproximativ „t" cu ajutorul relației:

$$k = \frac{1}{\frac{c^2}{m-c} - \frac{(1-c)^2}{m-2}}$$ unde „c" este dat de ecuația

$$c = \frac{\frac{s_2^2}{\Sigma x_2^2 - \bar{x} \cdot \Sigma x_2}}{\frac{s_2^2}{\Sigma x_2^2 - \bar{x}_2 \cdot \Sigma x_2} + \frac{s_1^2}{\Sigma x_1^2 - \bar{x}_1 \cdot \Sigma x_1}}$$

Introducînd în aceste relații valorile obținute în tabelele 1, 2, 3 și 4 s-au obținut următoarele rezultate:

Pentru soluția 1 și 2, $t_{calc.}$ $k = 6$, $P = 95\% = 8{,}467 > 2{,}447 = t_{tabelat}$;

Pentru soluția 1 și 3, $t_{calc.}$ $k = 11$, $P = 95\% = 3{,}345 > 2{,}201 = t_{tabelat}$;

Pentru soluția 1 și 4, $t_{calc.}$ $k = 4$, $P = 95\% = 10{,}510 > 2{,}776 = t_{tabelat}$.

Se poate afirma că toate curbele de calibrare trasate diferă semnificativ între ele, sau altfel spus, anionul sării de cobalt exercită o influență semnificativă asupra intensității emisiei cobaltului în flacăra de aer-acetilenă, cea mai puternică influență fiind exercitată de anionul sulfuric.

În continuare, analizînd rezultatele expuse în tabelele 5—8 rezultă că un exces de acid azotic sau clorhidric duce la o scădere a intensității emisive a cobaltului, pe cînd un adaos de acid sulfuric provoacă o creștere a intensității emisive a cobaltului. Un exces de acid formic nu provoacă nici un fel de modificări în intensitatea emisiei sării de cobalt în flacără.

Concluzii

Din cercetările efectuate, rezultă că, în cazul cobaltului, este necesară efectuarea unei curbe de etalonare, în funcție de fiecare anion al sării folosite, în parte. De asemenea la efectuarea analizelor, dizolvarea probei în acid clorhidric, acid sulfuric sau acid azotic impune îndepărtarea, în prealabil, a excesului de acid, înainte de fotometrare.

Se remarcă, de asemenea o anomalie față de emisia metalelor alcalino-pămîntoase, anume în cazul cobaltului, adaosul de acid sulfuric duce la o creștere a emisiei, pe cînd adaosul de acid formic nu produce nici o intensificare a ei.

Bibliografie

1. Burriel-Marti, F., Ramirez-Munoz, J., Asuncion-Onasse-menteria, M.C., Anales Real Soc. Esp. Fis. Quim. (Madrid) **52 B**, 1965, p. 221.
2. Burriel-Marti, F. Ramirez-Munoz, J., Asuncion -Omarre-mentaria, M.C. , Anal. Chim. Acta. **17**, 1957, p. 545.
3. Galloway, N. Mc. N., Analyst **84**, 1959, p. 505.
4. Goto, H., Sudo, E., Kagak **10**, 1961, p. 463.
5. Prince, L. A., Coglianese, F. V., Coless, T. L., Welding J. **42**, 1963, p. 347.
6. Rains, T. C., Fergusson, M. ORNL — 3243, 1961, p. 46.
7. Sudo, E., Goto, H. Sci. Rept. Res. Inst. Tôhoku Univ. Ser. A. **14**, 1962, p. 231.
8. Sudo, E., Goto, H., Natl. Res. Inst. Metals. Tokyo, **5**, 1963, p. 166.
9. Nalimov, V. V., Primenie matematiceskoi statistiki pri analize vecestra, Izd. Fiz. Mat., Moskva, 1960, p. 284.
10. Liteanu, C., Manoliu, C., Naşcu, H., Rev. Anal. România, **1**, 1971, p. 29.
11. Liteanu, C., Mioşcu, M. St. Cerc. Chim. Bucureşti, **11**, 1969, p. 899.

H. Popescu, Veturia Pop și Clara Opfermann

Metil-benzeni în cromatografia pe strat subțire a uleiurilor volatile

Benzenul este solventul cel mai frecvent utilizat în cromatografia pe strat subțire a uleiurilor volatile, (se pare că de peste 10 ani) [9]. Majoritatea valorilor R_f ale componentelor uleiurilor volatile, utilizate ca valori de referință, sînt obținute prin developare cu benzen [5, 13]. Însă, insuficienta separare pe care o realizează benzenul, a solicitat întrebuințarea unor amestecuri de benzen cu acetat de etil 95 : 5 [1, 2, 11], 90 : 10 [12], 85 : 15 [4, 7] și chiar 75 : 25 [3], și a altor solvenți [14].

Pînă acum nu s-au publicat date cu privire la utilizarea metil-benzenilor în cromatografia uleiurilor volatile. Rezultatele obținute anterior, cu un amestec de toluen și acetat de etil 80 : 20 în cromatografia uleiurilor volatile din frunze de *Juglans regia L* și din fructe de *Amorpha fructicosa L* [8, 10], au constituit punctul de plecare al acestui studiu.

Material și metodă

Benzenul, precum și metil-benzenii luați în studiu: toluen, *o*-xilen și *p*-xilen sînt produse ale fabricii REACTIVUL—București, de puritate p.a. Acetatul de etil utilizat este reactiv pentru cromatografie, produs al firmei CARLO-ERBA—Milano.

Încercările s-au efectuat pe probe de uleiuri volatile obținute prin antrenare cu vapori de apă, din fructe de *Amorpha fruticosa L, Carum carvi L, Juniperus communis L,* frunze de *Juglans regia L, Mentha piperita L* și din părțile aeriene ale plantei *Thymus vulgaris L.* S-au mai experimentat, de asemenea, și *Aetheroleum Bergamottae, Aetheroleum Cajuputi, Aetheroleum Caryophylorum, Aetheroleum Cinnamomi, Aetheroleum Citri, Aetheroleum Eucalypti, Aetheroleum Lavandulae, Aetheroleum Niaouli* de calitate farmaceutică.

Pentru studierea proprietăților metil-benzenilor în amestecuri cu acetat de etil și în stare pură, întrebuințați ca faze mobile, s-a aplicat cromatografia pe strat subțire în sistem ascendent, executîndu-se cel puțin 5 determinări pentru fiecare probă.

Condiții experimentale

S-au întrebuințat plăci de sticlă de 250 x 40 mm, acoperite cu Kieselgel G Merck, formula Stahl, 2 g suspendat în 4 ml apă distilată și activate în etuvă la 110°C, timp de 30 min.

Din probele de uleiuri volatile s-au preparat soluții cloroformice 0,1 : 10 v/v și s-au aplicat cîte 0,20 ml pentru constituirea fiecărui punct de strat.

Developarea s-a făcut la 22° ± 1°C, utilizînd ca faze mobile benzenul, în comparație cu toluen, *o*-xilen și *p*-xilen, în stare pură și amestecul de benzen cu acetat de etil 80 : 20 v/v, în comparație cu amestecurile de toluen cu acetat de etil 80 : 20 v/v, *o*-xilen cu acetat de etil 80 : 20 v/v și *p*-xilen cu acetat de etil 80 : 20 v/v, în atmosferă nesaturată, pe distanța de 220 mm.

Pentru evidențierea componentelor diferitelor uleiuri volatile, plăcile au fost revelate prin pulverizare cu soluție de vanilină 2% în acid sulfuric concentrat g/v (5) și supuse încălzirii la 100°C, timp de 6—8 min.

Examinarea plăcilor s-a făcut la lumina zilei, după ce au fost lăsate la aer timp de 2—4 ore de la încălzire.

Rezultate și interpretarea lor

În mod practic, se înregistrează diferențe însemnate între capacitatea pe care o au metil-benzenii în stare pură față de benzen, în ceea ce privește separarea componentelor unor uleiuri volatile. Acest efect a fost evaluat prin numărul spoturilor care se obțin utilizînd, comparativ ca faze mobile, mai întîi metil-benzenii în stare pură și raportînd procentual numărul spoturilor obținute la numărul spoturilor realizate prin developare cu benzen (tabela 1).

Dar, așa cum s-a arătat, se utilizează din ce în ce mai mult, ca faze mobile, amestecurile de benzen cu acetat de etil. Preferința este justificată prin capaci-

Tabela 1

BENZENUL ȘI METIL-BENZENII ÎN STARE PURĂ, CA FAZE MOBILE; CAPACITĂȚILE LOR DE SEPARARE A COMPONENTELOR UNOR ULEIURI VOLATILE

Nr. crt.	*Aetheroleum*	Numărul spoturilor			
		benzen	toluen	*o*-xilen	*p*-xilen
1	*Amorphae fructicosae*	3	6	5	5
2	*Bergamottae*	6	7	7	7
3	*Carvi*	3	4	4	4
4	*Citri*	4	8	7	7
5	*Eucalypti*	4	5	5	5
6	*Juglandis*	5	7	6	6
7	*Lavandulae*	5	7	7	7
8	*Menthae piperitae*	4	5	5	5
9	*Thymi*	5	7	7	6
	Total spoturi	39	56	53	52
	%, față de benzen	100	144	136	133

Tabela 2

CAPACITĂŢILE DE SEPARARE ALE BENZENULUI ŞI METIL-BENZENILOR ÎN AMESTECURI 80: 20 V/V CU ACETAT DE ETIL

Nr. crt.	*Aetheroleum*	Numărul spoturilor, cu amestecuri			
		benzen	toluen	*o*-xilen	*p*-xilen
1	*Amorphae fructicosae*	6	8	8	8
2	*Bergamottae*	13	14	14	14
3	*Cajuputi*	8	9	9	9
4	*Cariophyllorum*	8	9	9	9
5	*Carvi*	4	7	6	6
6	*Cinnamomi*	10	11	11	10
7	*Citri*	10	15	14	14
8	*Eucalypti*	4	6	6	6
9	*Juniperi*	4	5	5	5
10	*Juglandis*	8	11	10	10
11	*Lavandulae*	10	14	14	13
12	*Menthae piperitae*	6	7	7	7
13	*Niaouli*	6	7	7	7
14	*Thymi*	9	11	11	11
	Total spoturi	106	134	131	129
	% faţă de amestecul cu benzen	100	127	124	122

Tabela 3

CONSTANTELE FIZICE ALE BENZENULUI ŞI METIL BENZENILOR [6]

Solvenţii	P. f· °C	Const. diel.	Tens. superf. la 30°C	Viscozitatea
Benzen	80,10	2,284	34,34	0,652
Toluen	110,56	2,340	34,60	0,586
o-Xilen	114,18	2,570		0,810
m-Xilen	139,08	2,380	36,40	0,610
p-Xilen	138,35	—		0,640

tatea pe care o are adaosul de acetat de etil, de a repartiza uleiul volatil pe toată lungimea cromatografiei, producînd şi echidistanţarea substanţelor separate. Proporţia de acetat de etil în amestec se stabileşte, de la caz la caz, depinzînd mai ales de necesitatea de a favoriza deplasarea anumitor componente ale uleiului volatil studiat, la valori medii de R_f.

În scopul de a obţine şi efectul de echidistanţare, adeseori foarte căutat pentru cercetarea şi controlul uleiurilor volatile, s-au făcut determinări comparative ale capacităţii de separare a amestecurilor de metil-benzenei cu acetat de etil în proporţia 80 : 20 v/v, faţă de benzen cu acetat de etil în aceeaşi proporţie (tabela 2).

Din aceste două serii de determinări, rezultă că metil-benzenii în stare pură au o capacitate de separare mai mare cu 33—44% faţă de benzenul în stare pură, iar amestecurile lor cu acetat de etil în proporţia 80 : 20 v/v au o capacitate de separare mai mare cu 22—27% faţă de amestecul de benzen cu acetat de etil în aceeaşi proporţie.

Se mai fac remarcate contururile nete şi mai apropiate de forma circulară, pe care le dau spoturilor developarea cu metil-benzeni puri sau în amestecuri cu acetat de etil şi, de asemenea, tendinţa lor de a împiedica să migreze din strat componentele care dau trenă.

Pe de altă parte, comparînd între ele numai cromatogramele obţinute cu amestecurile de metil-benzeni-acetat de etil, se remarcă o uşoară creştere a capacităţii de separare în ordinea *p*-xilen, *o*-xilen, toluen, precum şi obţinerea unor valori R_f mai mari cu amestecul toluen — acetat de etil, faţă de amestecurile *o*-xilen — acetat de etil şi, respectiv, *p*-xilen — acetat de etil.

Comparînd constantele fizice care se iau în considerare la stabilirea ordinii eluotrope a solvenţilor pentru cromatografie, se face remarcat faptul că, exceptînd punctele de fierbere, celelalte constante ale metil-benzenilor nu au valori diferite de ale benzenului (tabela 3).

În concluzie, metil-benzenii simpli sau asociaţi cu acetat de etil au, în comparaţie cu benzenul, o mai mare capacitate de separare, izolează componentele în zone cu contururi mai bine delimitate şi mai apropiate de forma circulară şi împiedică să migreze din strat substanţele care dau trenă, întrunind astfel calităţile unor foarte bune faze mobile pentru cromatografia pe strat subţire a uleiurilor volatile.

Bibliografie

1. Dusinsky, G., Tyllova, M., Chem. Zvesti **16**, p. 701, 1962, cit. (13).
2. Jaspersen-Schib, R., Fluck, H., Boll. chim., farm. **101**, p. 512, 1962, cit. (13).
3. Juvonen, S., Planta medica **12**, 1966, cit. (13), p. 488.
4. Karawya, M. S., Wahba, S. K., Egypt. pharm. Bull. **44**, 1964, C.A. 62, 10288 e, 1965, p. 23.
5. Luckner, M., Prüfung von Drogen, Gustav Fischer Verlag, Jena, 1966, p. 319.
6. Neniţescu, C. D., Ioan, V., Manualul inginerului chimist, Ed. tehnică, Bucureşti, **I**, 1951; **II** 1952, p. 318, 1839.
7. Nigam, S. S., Kumari, G. L., Perf. Essent. Oil Rec. **53**, 1962, cit. (13), p. 529.
8. Opfermann, C., Pop, V., Popescu, H, Buletin ştiinţific studenţesc (agr-med.-farm.) 265—268, 1972.
9. Pertsev, I. M., Pivnenko, G. P., Pharmaz. J. (Kiew) **16**, 1961, cit. (13), p. 28.
10. Popescu, H., Teză de doctorat, Inst. Med. Farm. Cluj, 1971, p. 156.
11. Schantz, M. von, Farmaseutt. Aikakauslehti **71**, 1962., cit. (13), p. 52,
12. Schratz, E., Quedan, S., Die Pharmazie, **20**, 1965, p. 710.
13. Stahl, E. Dünnschicht-Chromatographie, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg New York, 1967, p. 267.
14. Stahl, E., Chromatographische und mikroskopische Analyse von Drogen, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1970, p. 105, 134.

▲ ▲ ▲

COMBINATUL CHIMIC BITTERFELD — R. D. GERMANĂ

Combinatul chimic Bitterfeld este unul din cele mai importante combinate ale R.D.G., care pune la îndemîna oamenilor muncii şi industriei din R.D.G., ca şi partenerilor externi, sortimente din ce în ce mai complete de produse cu valoare de întrebuinţare superioară. Colaborarea creatoare între colectivele de cercetare şi de producţie ale combinatului s-a concretizat prin dezvoltarea de produse şi procedee de vîrf şi prin raţionalizarea producţiei pe liniile existente ceea ce a contribuit la creşterea competitivităţii şi renumelui produselor combinatului pe plan intern şi internaţional.

Profilul de producţie al combinatului Bitterfeld se extinde de la produse chimice de bază anorganice şi organice pînă la produse tehnice speciale şi de larg consum. În sectorul anorganic combinatul oferă hidroxizi şi săruri de sodiu şi potasiu, săruri de mangan, acid sulfuric şi bioxid de sulf, cloruri de fosfor şi sulf, hidrogen şi sticlă solubilă potasică. Prin VEB — Vereinigte Sodawerke „Karl Marx" Bernburg Staβfurt, reconstruite şi modernizate, combinatul Bitterfeld este astăzi unicul furnizor de sodă (Na_2CO_3) al R.D.G., care acoperă atît necesarul ţării, cît şi o cotă importantă de export. Printre tipurile de sodă produse este de menţionat aşa-numita „sodă grea" cu greutatea volumetrică de 1000 g/l, cerută de industria de sticlă fină. Uzina VEB Chemie-Werk Nünchritz a combinatului furnizează produse pe bază de siliciu. Dintre noile produse ale acestei uzine pot fi citate: adezivii silanici nv 1114 şi nv 1115, stabilitorul de spumare nvm 4201, lacul siliconic nv 83 şi pasta Cenusil. Cenusil este o pastă monocomponentă pe bază de cauciuc siliconic, care după întărire la rece, realizează îmbinări elastice, durabile, rezistente la temperaturi ridicate (+200°C) şi scăzute (—55°C), cu bune proprietăţi dielectrice. Furnizată sub formă de tuburi sau cartuşe, pasta Cenusil permite lipiri durabile sticlă-sticlă, sticlă—metal, ceramică sau materiale plastice—metal şi poate fi folosită drept chit pentru geamuri, corpuri de iluminat, caroserii, pardoseli, instalaţii sanitare etc.

Un capitol important în preocupările combinatului Bitterfeld îl constituie catalizatorii de vanadiu pentru producţie raţională a acidului sulfuric. Noile mase de contact UKMW şi UKMNP au fost premiate cu medalii de aur la Tîrgul de toamnă 1972 de la Leipzig, iar colectivul care le-a elaborat a fost decorat cu ordinul „Steagul Muncii" în 1973.

Produsele organice ocupă un loc important în programul de producţie al Combinatului Bitterfeld. Antanilida, *m*- şi *p*-aminofenolul şi cloroformul, *o*- şi *p*-diclorbenzenul, *o*-nitroclorbenzenul, acidul oxalic ş. a., intermediarii pentru coloranţi (acizii Chicago, Gama, I, sulfanilic, metanilic, sărurile G, B; Schäffer *p*-nitroanilina) fac parte din produsele oferite la export. Coloranţii pentru fibrele de celuloză (substantivi, reactivi cu sulf), coloranţii pentru semilînă, lînă, fibre sintetice, (Crypur şi Wofacid) coloranţii pentru piele, blănuri şi cei speciali sînt binecunoscuţi de către toţi specialiştii. Sortimentul a fost completat recent cu 16 coloranţi noi, de tipul Walk, Solamin, Veganecht, Wogenal şi Xiron. De asemenea, a fost îmbunătăţită stabilitatea la lumină a coloranţilor Wofalon, precum şi valoarea de utilizare a coloranţilor Crypur. Pentru coloranţii de tip Crypur a fost dezvoltat un procedeu simplu şi economic de vopsire fără retardanţi procedeul Crypur RF (vopsire la pH=4,5, în baie cu 4% acid acetic 30%, 10% Na_2SO_4 calc. şi 1% acetat de sodiu). Gama de coloranţi Crypur pentru procedeul de vopsire Crypur RF a fost premiată cu medalia de aur la Tîrgul de toamnă 1972 de la Leipzig.

Atenţia specialiştilor combinatului a fost îndreptată şi asupra sortimentului de agenţi de înălbire optică, stilbenici şi pirazolinici. Pe lîngă produsele noi oferite, Wolfen 3 BTZ şi BDC, o certă reuşită este produsul de albire şi clătire „Wofalor" cu efect antistatic şi de combatere a depunerilor de săruri de calciu. Gama de auxiliari textili a fost lărgită recent cu produsele Carrier EHT, Wofaprint L şi Wolysin K (conc.).

Combinatul chimic-Bitterfeld este principalul producător de insectofungicide şi ierbicide din R.D.G. Este cunoscut sortimentul său de substanţe bioactive (Lindan, Acid 2,4-D, Dimethoat, Demephion, Trichlorphon, Parathion-methyl) de preparate insecticid-acaricide (Bi 58 EC, Tinox 25 şi 50) insecticide (DNOC 90 WSP, de tip Wofatox şi Mutox) şi ierbicide (derivaţi 2,4-B, cloraţi de potasiu şi sodiu). Este de menţionat în mod deosebit preparatul „Bi 58" căruia i s-a acordat de către stat marca de calitate „Q" şi a cărui producţie a crescut numai într-un semestru cu 190%. Un produs deosebit de valoros este preparatul de combatere a ierbii vîntului *(apera spica venti)* „Trazalex®". Avînd în compoziţia sa difenileter şi simazină el are o acţiune complexă în combaterea simultană a buruienilor mono- şi dicotiledonate. Un consum de 10—15 kg Trazalex la hectar asigură o dustrugere a ierbii vîntului în proporţie de 97% şi o creştere a producţiei de grîu de toamnă cu 10—15%.

Combinatul Bitterfeld mai produce întreaga gamă de reactivi foto, produse farmaceutice (fenilbutanoză, sulfamide, PAS etc.) produse de parfumerie şi produse de PVC, cum sînt pulbere, granule şi adezivi de PVC.

O grupă tradiţională de produse ale combinatului Bitterfeld sînt utilajele şi piesele din grafit impregnat marca KOROBON®. Această grupă cuprinde schimbătoare de căldură (cu plăci, monobloc sau de imersie, cu şi fără manta de oţel), coloane de absorbţie, elemente de coloană, cuptoare de reacţie, agitatoare, conducte, armături şi semifabricate. Gîndite pentru operaţii tehnologice în condiţii grele de coroziune aceste produse şi-au deschis un larg domeniu de utilizare în industria chimică, galvanotehnică şi de prelucrare metalurgică (în instalaţiile de decapare).

Tot atît de cunoscută este grupa de răşini schimbătoare de ioni pentru uz industrial şi de laborator „Wofatit". În urma unei intense activităţi de cercetare această grupă a fost extinsă cu răşini schimbătoare de ioni pentru reactoarele nucleare şi cu noile răşini schimbătoare — indicatoare Wofatit AD 41-I, KPS-I, SBK-I şi SBW-MI. Dintre aşa-numitele produse tehnice ale Combinatului Bitterfeld mai sînt de amintit sitele moleculare „Zeosorb" şi acceleratorii de vulcanizare de tip Wobezit.

Nu trebuie uitat nici vastul sortiment de produse de consum oferit de combinatul Bitterfeld. Pentru grădinărit sînt puse la dispoziţia publicului insecticidele Wofatox, Wotex, Wofatex, Dratex şi Bi 58 EC, ierbicidul Hormit şi microîngrăşămîntul Wofix. Pentru uzul gospodăresc se produc ierbicidul Wopil, insecticidele Mutox şi Mux N, agenţii de înmuiere şi albire Wofalor şi Wolfen, dezinfectantele Wofasept, Wofacutan, Kresomerlat şi Wofazept Tbk, lacul pentru protecţia lemnului Kombinat TO. Se mai livrează galerii de perdele şi muchii de protecţie pentru trepte din aliaje uşoare, ciment pentru reparaţii, ţevi din PVC şi Ekazele (din PVC extrauşor) şi covoare din PVC tip Kombona.

Pentru lucrările de birou a fost creat produsul Tast-Ex pentru corectura greşelilor de dactilografie.

Colectivul de specialişti al combinatului chimic Bitterfeld se poate mîndri cu realizări importante. Îndreptîndu-şi consecvent eforturile spre raţionalizarea liniilor existente de producţie a fost prevăzută pentru anul 1973 o depăşire a producţiei valorice cu 23,4 mil. mărci. Pe lîngă preocupările legate direct de procesul de producţie, în cadrul combinatului se rezolvă şi alte probleme care contribuie la îmbunătăţirea continuă a nivelului de trai şi de muncă. Numai în 1973 au fost investite 79 mil. mărci în domeniul protecţiei muncii şi sănătăţii şi 38 mil. mărci în obiective social-culturale.

Rolul Combinatului chimic-Bitterfeld creşte din an în an şi pe plan internaţional, el a preluat producţia întregii cantităţi de catalizatori de vanadiu şi de preparat „Bi 58" necesare ţărilor membre ale CAER. Este de remarcat şi intendificarea legăturilor comerciale externe, printre care şi cu R. S. România cu care schimburile comerciale datează de acum 20 de ani.

● ● ● ●

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Obținerea alcoolului izopropilic prin hidratarea directă a propilenei
2. Procedeu continuu pentru obținerea hexaclorbenzenului din triclorbenzen și clor
3. Procedeul « Transcant »
4. Obținerea hidrogenului printr-un sistem de electroliză bazat pe un electrolit solid
5. Un procedeu japonez de recuperare a « smogului »
6. Scurte știri

1. *S-a elaborat un nou procedeu de obținere a alcoolului izopropilic prin hidratarea directă a propilenei. Reacția este o cataliză heterogenă, catalizatorii fiind schimbători de ioni. Acești schimbători de ioni (pe bază de stiren, reticulat cu cantități variabile de divinilbenzen) conțin grupe —SO_3H, drept componente acide și posedă o concentrație mare de ioni de hidrogen, comportîndu-se chiar la temperaturi relativ scăzute ca acizi minerali. Față de acizii minerali prezintă avantajul unei separări ușoare de produsul de reacție. Pentru a se realiza viteze de reacție mulțumitoare în timpul reacției de hidratare a propilenei cu rășini schimbătoare de ioni, se folosesc temperaturi și presiuni la care apa este încă lichidă și propilena gazoasă, deasupra temperaturii critice a propilenei.*

Procedeul se realizează în mai multe reactoare cuplate în paralel, fiecare posedînd patru paturi de catalizator. Reactoarele se alimentează la partea superioară cu un amestec apă-propilenă, cele două faze amestecîndu-se intens în timpul străbaterii paturilor de catalizator. Apa nereacționată se recirculă, după ce a fost purificată prin distilare și pe schimbători de ioni, pentru reținerea ionilor de natriu, fier și sulfat. O parte din apa astfel purificată se răcește și se introduce prin injecție deasupra fiecărui pat de catalizator, pentru preluarea căldurii de reacție (12,3 kcal/mol). Cea mai mare parte din apa purificată se încălzește cu ajutorul căldurii cedate de produsul brut și se reintroduce în reactor ca materie primă. Propilena se pompează dintr-un rezervor în curentul de apă pentru reacție, în raportul de 12,5 pînă la 15,0:1, unde se evaporă. Temperatura de reacție se menține între 130—150°C cu ajutorul apei pentru reacție și a apei de răcire, iar presiunea la 60—100 at. Produsul de reacție se introduce în două separatoare, primul lucrînd sub presiune și al doilea la presiune normală, pentru separarea fazei lichide de faza gazoasă. Alcoolul brut se neutralizează cu o soluție de carbonat de sodiu și se introduce în instalația de distilare și purificare. În prima coloană se separă eter izopropilic ca produs de vîrf, care se valorifică. În cea de a doua coloană se rectifică reziduul, obținînd ca produs de vîrf un azeotrop cu 87% alcool izopropilic.

Apa din acest azeotrop se îndepărtează prin antrenare cu benzen. Pentru a obține alcool de puritate mai mare (pentru industria cosmetică), se fac încă două distilări și o purificare cu cărbune activ. În condiții optime, conversia de propilenă atinge 75% la o trecere. Cantitatea netransformată fiind destul de mică, se folosește o singură trecere a propilenei. Propilena netransformată poate fi concentrată la 92%. Durata de viață a catalizatorului este limitată de otrăvirea cu un polimer propilenic și de hidroliza grupelor —SO_3H. Depunerea de polimer în spațiul de reacție a fost neglijabilă. O problemă serioasă a constituit-o însă hidroliza grupelor acide, trebuind să fie redusă prin limitarea temperaturii de reacție.

2. *În Elveția s-a realizat un procedeu continu de obținere a hexaclorbenzenului din triclorbenzen și clor, potrivit căruia este posibilă obținerea clorbenzenilor care sublimează ușor, ca, de exemplu hexaclorbenzenul, printr-o singură trecere în contracurent, cu randamente de 100% față de clor.*

Principalul aparat al procedeului este o coloană de reacție în contracurent, în care clorul preîncălzit intră la partea inferioară, la partea superioară fiind introdus triclorbenzenul în cantitate echivalentă cu clorul. Coloana, alcătuită din mai multe părți distincte, prezintă trei zone de temperatură, menținute prin circulație de aer printr-o manta. Treimea inferioară, în care are loc reacția endotermă de clorurare, se încălzește cu un curent de aer cald condus circular, la temperaturi de peste 210°C. Treimea mijlocie, zona reacției exoterme, se menține la 210—240°C cu o suflantă de aer. Treimea superioară se răcește cu aer în contracurent, de la 200 la 50°C. Prin această conducere termică deosebită a procesului, în funcție de etapele exo- și endoterme ale clorurării progresive, se poate evita complet sublimarea produselor intermediare și finale, care apare de obicei, la această clorurare. Hexaclorbenzenul obținut se scurge la partea inferioară într-un bazin de colectare. Acidul clorhidric obținut se îndepărtează într-un absorber cu apă.

O instalație, lucrînd după acest procedeu, funcționează ireproșabil de șase ani.

3. *Despre acest procedeu există actualmente informații mult mai detaliate. Acest procedeu, care constă din obținerea clorurii de vinil din clor și etan, se bazează pe folosirea unei topituri de oxiclorură de cupru ca purtător de oxigen pentru oxiclorurare și catalizator. Procedeul, care se poate aplica la obținerea multor hidrocarburi clorurate, se poate expune cel mai simplu pe baza sintezei clorurii de vinil, care are loc după următoarea ecuație :*

$$C_2H_6 + 1/Cl_2 + 3/4O_2 \rightarrow C_2H_3Cl + 3/2H_2O$$

Ca materie primă se pot folosi, în afară de etan și etilenă, cloretan și dicloretan ; la fel, clorul poate fi completat sau înlocuit cu acid clorhidric.

Procedeul cuprinde patru etape : obținerea produsului brut, prelucrarea gazelor reziduale provenite de la oxidare, prelucrarea gazelor reziduale provenite de la clorurare și purificarea prin distilare a clorurii de vinil.

Obținerea produsului se realizează în două etape, prima fiind oxidarea, iar a doua clorurarea, oxiclorurarea și dehidroclorurarea. Există și o instalație de piroliză pentru hidrocarburile clorurate reziduale obținute de la distilare. Topitura de sare circulă continuu între aparatele în care se realizează fazele expuse. Ea se oxidează în prima etapă conform ecuației :

$$2CuCl + 1/2O_2 \rightarrow CuO.CuCl_2$$

Totodată, topitura reacționează cu clorul și acidul clorhidric proveniți de la piroliza produșilor secundari :

$$CuCl + 1/2Cl_2 \rightarrow CuCl_2$$

$$2CuCl + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

În reactorul de oxidare se prelucrează și o cantitate mică de acid clorhidric provenit de la reacția de clorurare.

Etapa principală a procedeului constă în reacția dintre etan și clor, obținîndu-se clorura de vinil potrivit ecuației :

$$C_2H_6 + 1/2Cl_2 + 3/2CuO \cdot CuCl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_2H_3Cl + 3/2H_2O + 3CuCl$$

Se obțin și o serie de produse intermediare și secundare care sau se transformă în produs principal încă în spațiul de reacție sau se separă prin distilare și se reintroduce în reacție :

$$C_2H_6 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + HCl,$$

$$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl,$$

$$C_2H_5 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + HCl$$

$$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl + HCl$$

$$C_2H_4Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl + HCl$$

Acidul clorhidric obținut la clorurare se transformă in situ în clor, prin reacția cu topitura de sare :

$$2HCl + CuO \cdot CuCl_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

$$2CuCl_2 \rightarrow 2CuCl + Cl_2$$

Deci, oxigenul necesar pentru oxiclorurare se introduce numai sub formă legată, ca oxiclorură de cupru. Aerul se introduce în reactorul de oxidare. Topitura de sare Transcat părăsește

reactorul în partea inferioară și se transportă prin pompă mamut în reactorul de oxidare.

Din reactor rezultă, alături de clorura de vinil, alte hidrocarburi clorurate ca dicloretan, tricloretan, tricloretilenă, percloretilenă și metan clorurat, bioxid de carbon și vapori de apă. Se separă apa, bioxidul de carbon (și puțin HCl), se usucă hidrocarburile clorurate și se introduc la distilare. Aici, se obține un monomer de clorură de vinil de 99,9%. Etanul, etilena, monocloretanul și dicloretanul se reintroduc în reactor, iar reziduul alcătuit din hidrocarburi clorurate superioare se introduce în reactorul de piroliză a produselor secundare. Această piroliză constă într-o descompunere cu exces de aer la bioxid de carbon, apă, acid clorhidric, și clor la circa 1100°C. Gazele rezultate la piroliză se introduc în reactorul de oxidare unde combinațiile cu clor reacționează cu topitura de sare de cupru, în modul expus anterior. Prin această reacție cu topitura Transcat se realizează o valorificare optimă a clorului, conversia clorului ajungînd pînă la 99% mol.

După prelucrarea gazelor reziduale din reactorul de oxidare într-o treaptă specială, o parte, constituită din azot cu urme de oxigen, vapori de apă și bioxid de carbon, este evacuată în atmosferă, restul fiind comprimat și folosit ca gaz de antrenare pentru transportarea topiturii de sare prin pompă mamut.

Avantajul procedeului constă în forma deosebită de utilizare a oxigenului, evitîndu-se pericolul apariției de amestecuri gazoase explozive și, mai ales, în randamentul mare față de clor, evitîndu-se, totodată, obținerea acidului clorhidric, produs uzual nedorit al reacțiilor de clorurare. Randamentul în clorură de vinil față de etan este de 79,5% mol. sau 0,6 kg/kg, iar față de clor de 99% mol. respectiv 0,57 kg/kg clorură de vinil.

4. O serie de realizări ale tehnologiei spațiale au început să fie folosite în S.U.A. și în alte domenii. Astfel, un electrolit polimeric solid (SPE), conceput inițial pentru pile de combustie în sateliți și vehicule spațiale cu echipaj uman, actualmente, este apreciat ca un material pentru un sistem modern de electroliză de producere a oxigenului și hidrogenului.

Studiile efectuate asupra acestui electrolit vor duce, probabil, la dezvoltarea unei noi generații de electroliți organici, rezistenți la temperaturi ridicate.

Electrolitul polimeric solid (SPE) a fost introdus în tehnică în urmă cu 15 ani, fiind folosit în pile de combustie pentru generare de energie. Sistemul este reversibil, obținîndu-se hidrogen și oxigen în cantități substanțiale, sistemului aplicîndu-i-se energie.

Aceasta este o placă dintr-un polimer pe bază de acid sulfonic perfluorurat, cu o grosime de 12 mm și cu multe caracteristici asemănătoare teflonului. Prin saturare cu apă polimerul devine un foarte bun conducător ionic, avînd o rezistivitate mai mică de 15 ohm/cm, el fiind singurul electrolit al sistemului. Nu există acizi sau substanțe alcaline libere în sistem. Conductivitatea ionică se datorește mobilității ionilor de hidrogen hidratați ($H^+ \cdot XH_2O$). Acești ioni se mișcă prin placa de electrolit, trecînd de la o grupă sulfonică la alta. Grupele sulfonice acide sînt fixate, păstrînd constantă concentrația de acid în electrolit. Hidrogenul și oxigenul generați sînt în raport stoichiometric la orice presiune. Placa de electrolit poate rezista la diferențe de presiune pînă la 68 at și la presiuni de generare pînă la 204 at, obținute prin simpla represurizare a sistemului.

O altă caracteristică a sistemului o constituie simplitatea electrozilor catalitici. Deoarece electrolitul este solid, nu este necesar ca electrozii catalitici să rețină electrolitul și, deci, activitatea lor catalitică poate fi optimizată la un cost minim. De obicei, electrodul de hidrogen este format dintr-un strat subțire de negru de platină (1 pînă la 5 mg/cm²), atașat de suprafață SPE. Un strat similar de catalizator pe baza unui aliaj brevetat îl constituie electrodul de oxigen. Îmbunătățirile din ultimii ani au dus la creșterea substanțială a densității de curent la care lucrau celule cu electrolit polimeric solid.

Transpunerea la nivel tehnic a generării electrolitice de hidrogen și oxigen depinde de scăderea costului energiei consumate. În prezent, tehnologia de electroliză cu SPE este limitată, îndeosebi, de temperatura la care operează celula. Astfel, materialul termorezistent pentru garniturile de etanșare se obține mai greu decît SPE însuși. Se așteaptă obținerea unor materiale de garnituri care să permită o temperatură de lucru de 105°C în celulă. Importanța temperaturii de lucru în celulă este evidențiată de faptul că o creștere a temperaturii de la 27 la 105°C duce la o descreștere cu 10% a consumului de energie. Un modul cu SPE de electroliză a apei, bazat pe tehnologia expusă, poate fi proiectat pentru o încărcare de 1 A/cm², cu un consum de 49,5 kwh și o producție de 0,434 kg hidrogen. Investițiile se cifrează la 6900 dolari / kg / oră de capacitate generatoare de hidrogen.

Pentru a evita coroziunea, se folosesc aliaje cu titan sau niobiu ca materiale de construcție a celulei. Pentru instalații industriale se preferă aliajele cu titan, fiind mai ieftine și mai ușor de prelucrat. Se prevede o încetinire a progresului în dezvoltarea tehnologiilor de electroliză pe bază de SPE. Principalele îmbunătățiri care se vor mai aduce pînă în anul 1976 vor fi, probabil, reducerea costului instalației și creșteri de randament. Progresele continue înregistrate în dezvoltarea catalizatorilor vor duce la scăderea voltajelor aplicate celulei, de la cel prezent de 1,85 volți c.d. (pentru o densitate de curent de 1 A/cm²) la 1,78 volți c.d. Volume mărite și îmbunătățiri la proiectare vor duce la scăderea costurilor materialelor și execuției. Se așteaptă o scădere globală a costului de 6900 dolari / kg / oră la circa 5500 dolari / / kg / oră de capacitate de hidrogen. Energia necesară pentru a produce 1 kg de hidrogen va descrește puțin, de la 49,5 kwh la 47,2 kwh.

Se presupune că lucrările experimentale din perioada 1976—1985 vor duce la creșterea capacității de lucru pînă la temperaturi de 149°C. S-au făcut deja testări pentru cicluri de lucru de 800 ore a SPE în pila de combustie. Aceasta a permis o reducere cu 130 mV a voltajului celulei. Totodată, panta curbei de polarizare va fi aproape înjumătățită ca rezultat al folosirii unor plăci de SPE mai subțiri și a scăderii corespunzătoare a impedanței celulei. Se vor atinge, probabil, voltaje de 1,58 volți c.d. la 2 A/cm². Considerînd că densitatea de curent maximă în anul 1967 a fost de 5 mA/cm² și în anul 1972 de 270 mA/cm², în anul 1985 ea va fi, probabil, de 2000 mA/cm².

Pînă în anul 1985 se va putea obține un electrolit solid anorganic similar bioxidului de zirconiu (bioxidul de zirconiu a fost încercat fără succes datorită problemelor de material apărute la temperatura înaltă de lucru). Se presupune realizarea pînă în anul 2000 a unui oxid conducător pe bază de beta-alumină, care să lucreze la temperaturi sub 985°C, dar peste 344°C.

Pe baza sistemelor actuale se prevede reducerea pînă în anul 1985 a necesarului de energie pe kg de hidrogen la 39,8—44,1 kwh. Această tendință va duce la un consum probabil de 15 kwh în jurul anului 2000. Investițiile vor scădea la cifrele probabile de 1730 dolari / kg / oră de capacitate în anul 1985 și 550 dolari /kg / oră de capacitate în jurul anului 2000.

5. Ebara Manufacturing Co. și Institutul Guvernamental de Cercetări privind Energia Atomică a Japoniei (JAERJ) au descoperit și pus la punct o metodă nouă de distrugere prin radiație a „smog"-ului ce conține bioxid de sulf și oxizi de azot, rezultat la arderea produselor petroliere grele.

Încercările efectuate au arătat că după acest proces este posibil a se recupera peste 90% din SO_2-ul conținut și practic 100% din NO_x existent în „smog".

Cercetătorii susțin că iradiind „smog-ul" prin bombardarea cu electroni accelerați, SO_2-ul și NO_x-ul conținuți sînt convertiți în particule ce sînt reținute de un colector de praf electrostatic.

Procedeul constituie o abatere de la tehnologia tradițională nu numai pentru că utilizează radiațiile dar, mai ales, pentru faptul că înlătură complet oxizii de azot, greu de recuperat efectiv și complet după metodele existente.

Încercările JAERJ-Ebara constau în trecerea unei probe de „smog" ce conține circa 1000 p.p.m. SO_2 și 80—150 p.p.m. NO_x printr-o cameră de radiație cu o viteză de 10m³/h, fiind bombardați continuu cu un jet de electroni trecuți printr-un accelerator de 2 mil. eV. „Smog-ul" vine în contact cu jetul de electroni numai cîteva secunde, radiația fiind de circa 3 megarad pe unitate de volum. Conținutul de SO_2 scade în patru minute la jumătate, iar după șase minute de iradiere ajunge la valoarea de p.p.m.

Cert este că are loc o precipitare a gazelor conținute, însă nu a fost explicată natura exactă a particulelor formate.

Cercetătorii presupun că prin iradiere se inițiază reacția dintre SO_2, NO_x, CO_2 și vaporii de apă existenți în „smog", cu formarea unui amestec de componenți, în principal constînd din acid nitrozil-sulfuric.

Deocamdată, procedeul costă de două-trei ori mai mult decît metodele clasice de desulfurizare, dar JAERJ și Ebara apreciază că în 2—3 ani procedeul va ajunge să fie aplicat în practică.

★

6. *Protestul consumatorilor din Japonia împotriva folosirii proteinelor sintetice din petrol în hrana animalelor a avut cîștig de cauză.*
Liderii niponi Dainippon Ink and Chemical și Kanegafuchi au anulat toate planurile de producție.
Societatea Dainippon planificase la Gamagori o fabrică de 60 000 t/an, bazată pe normal parafine, ce urma a fi gata în anul 1974 și trebuia să ajungă ulterior la 120 000 t/an.
Lucrările au și început, iar în momentul de față se studiază reamplasarea unui alt obiectiv. Fabrica urma să coste 9700 mil. yeni (32,5 mil. dolari), compania investind deja 2 000 mil. yeni și 12 ani de cercetare.
Societatea Kanegafuchi a propus o fabrică de 600 000 t/an, dar și aceasta a fost anulată. Mitsubishi Gaz Chemical urma să construiască la Nügata o instalație semiindustrială de 4000—5000 t/an bazată pe metanol. Dar și alte firme au fost lovite de protest.
În decembrie 1972, Consiliul de Investigații Sanitare (CIS) a afirmat că proteinele sînt folosibile în hrana animalelor, majoritatea proiectelor menționate fiind avizate favorabil.
Contestatarii nu au ținut seama de rezoluția CIS, afirmînd că interesele industriașilor au avut o pondere mare. Între timp, nu s-au mai planificat teste pentru produs. Proiectele din Europa ale companiilor nipone nu au fost afectate de această hotărîre.

★

A fost pus la punct de către Standard Oil Co. o metodă nouă de fabricare a anhidridei maleice. Cunoscut sub numele de procedeul Sohio, acesta a fost experimentat într-un pilot continuu mai mult de trei luni, folosind ca materie primă n-butilena. Se afirmă că investițiile și costurile de fabricație sînt cu mult mai reduse decît în cazul metodelor obișnuite. Nu au fost publicate date în legătură cu natura catalizatorului; se susține însă că se obțin randamente mari de fabricație.

★

În cadrul complexului de la Fuji — Japonia, Societatea Kohjin studiază într-o instalație industrială experimentală un procedeu nou pus la punct de aceasta, privind fabricarea N, N-dimetil-acrilamidei (DMAA). Produsul are utilizări multiple, ca, de exemplu: pentru a îmbunătăți absorbția umidității, a proprietăților, antistatice, precum și capacitatea de vopsire a fibrelor sintetice. De asemenea, se folosește ca stabilizator pentru emulsii sau la acoperirea antifugă a sticlei.

★

Societatea franceză Creusot — Loire și Societatea suedeză Uddeholm au pus la punct, în sectoarele lor de cercetare, un nou procedeu pentru elaborarea oțelurilor inoxidabile și a aliajelor bogate în crom. Cele două societăți au hotărît să colaboreze la dezvoltarea în continuare a acestor procedee și să pună la dispoziția industriei metalurgice mondiale diferitele metode de fabricare a oțelurilor inoxidabile și a aliajelor bogate în crom, pe care le dețin.

★

În cursul lunii mai, grupul farmaceutic Clin-Midy a inaugurat oficial noul său Centru de cercetări situat la Montpellier. Lucrările au început în mai 1971 și cincisprezece luni mai tîrziu, în august 1972, primii cercetători și-au luat locul de muncă aici. În momentul de față, în acest centru își desfășoară activitatea multidisciplinară 330 de cercetători. În principal, aceste domenii sînt: terapeutic, fundamental și aplicativ.
Centrul cuprinde 4 clădiri cu patru nivele, din care: una administrativă, întreținere, documentare, și biblioteca, alta pentru sinteze organice, cea de a treia pentru biologie, în care sînt incluse laboratoare de chimie analitică, de biologie și biochimie, și cea de a patra pentru farmacotehnie, care are la unul din nivele un bloc steril.
Centrul este prevăzut cu o unitate de informatică și calcul, cuprinzînd două calculatoare care servesc la interpretarea și exploatarea datelor științifice.
Cercetarea se efectuează pornind de la elaborarea formulei noilor produse pînă la stadiul de încercări clinice, trecînd prin faza de punere la punct a tehnicii de fabricație și control pentru producția industrială.

★

Printr-un procedeu unic în felul său, brevetat de National Coal Board și pus la punct de cercetătorii și inginerii săi, antracitul este transformat în cărbune activ.
Noul produs comercializat sub denumirea de Anthrasorb aduce o contribuție mare la rezolvarea problemei generale privind alimentarea cu apă pură.
Uzina de la Coedely-Anglia lucrează după acest procedeu care constă în tratarea antracitului, cu conținut scăzut de substanțe volatile, cu gaze calde, după care acesta este activat prin injecție de vapori supraîncălziți. Cărbunele activ astfel obținut se răcește și se sortează prin cernere, apoi se însăcuie.
Un control complet și continuu asigură obținerea unui produs cu un înalt grad de activitate.

★

Agenția americană pentru protecția mediului înconjurător a recomandat nivelarea conținutului admis de hexaclorbenzen din grăsimea animalelor la o valoare de 0,5 p.p.m. Această hotărîre a fost luată datorită faptului că în ultima vreme s-a observat o tendință în creșterea reziduurilor de hexaclorbenzen din grăsimile unor animale.

★

Societatea Mobil Oil a pus în fabricație un nou lubrifiant pentru motoare, comercializat sub denumirea de Mobil SHC. Produsul în întregime sintetic răspunde celor mai exigente cerințe impuse de standardele în vigoare.

★

J. T. Baker Chemical Corp. a descoperit o serie de noi solvenți pentru caracterizarea polimerilor (PCS), în special pentru determinarea greutății moleculare a macromoleculelor cu lanț mare, ca, de exemplu, poliamide, poliesteri și fibre acrilonitrilice.
Cei nouă solvenți Baker PCSI includ trei produse de amestec pe bază de fenol și șase alți solvenți folosiți în special pentru măsurarea viscozității.

★

Cercetătorii de la Westinghouse au descoperit un nou superconductor cu temperatura critică ridicată. Acesta este un compus de niobiu — germaniu care devine superconductibil la —5,2°C, utilizînd ca sisteme de răcire hidrogenul lichid, în locul heliului lichid cu punct de fierbere scăzut.

★

Două firme nipone, Tokuyama Soda Manufacturing și Yodogawa Kakoki, au publicat unele date în legătură cu tehnologia pusă la punct de acestea, privind tratamentul noroaielor cu mercur. Acestea se aplică în special la fabricile de electroliză care aplică procedeul cu catod de mercur.
Metoda prezintă următoarele caracteristici principale:
- *— mercurul conținut în noroi este mai întîi dizolvat în acid clorhidric, apoi absorbit pe o rășină;*
- *— cantitatea de noroi este redusă cu aproximativ 10% și de aici, costurile de tratare sînt micșorate apreciabil;*
- *— rășina poate fi reutilizată de nenumărate ori;*
- *— acidul clorhidric necesar poate fi obținut în cadrul fabricii de electroliză.*

★

A fost pusă la punct de către cercetătorii de la Rohm și Haas din S.U.A. o rășină schimbătoare de ioni utilizată la reducerea conținutului de plumb din așa-zisa „benzină fără plumb" și pentru protejarea catalizatorilor pe bază de metale nobile. Materialul va fi comercializat sub denumirea de Amberlyst X N 1015 și va fi utilizat la protejarea metalelor nobile din convertizorul catalitic cu care vor fi echipate pînă în anul 1976 automobilele din Statele Unite.
După afirmațiile cercetătorilor, sistemul ce poate fi încorporat între pompa de benzină și carburator reduce conținutul de plumb din benzină, de la 10—15 p.p.m. la 3—4 p.p.m., mărind astfel viața convertizorului la peste 30 000 km.

★

O metodă nouă de desalinizare a apei, mult mai eficientă decît cele cunoscute, utilizînd osmoza inversă, a fost pusă la punct de Du Pont. Permeatoarele construite, lungi de 1,2 m și cu un diametru de 0,14 m, sînt capabile să convertească zilnic într-o singură treaptă 5,67 m^3 apă de mare pretratată în apă potabilă.
Noul sistem comercializat sub denumirea de permeator B-10 Permasep poate recupera 98,5% din sărurile dizolvate în apa de mare.

● ● ●

Am reținut

pentru dumneavoastră

Industria chimică din țările socialiste a cunoscut în cursul anului 1973 o dezvoltare susținută, atingînd indici de creștere mai mari decît în țările capitaliste și decît indicii de creștere a altor ramuri industriale ale țărilor respective. Această dezvoltare este confirmată de realizările primului semestru al anului 1973, în comparație cu anul 1972. Astfel, în R. P. Polonă industria chimică, precum și cea a construcțiilor de mașini electrotehnice au atins, în primul semestru al anului 1973, indicii cei mai mari de creștere a producției dintre toate ramurile industriale și anume 15%, în comparație cu primul semestru al anului 1972. Datorită zăcămintelor mari de sulf nativ pe care le deține Polonia, industria acidului sulfuric a cunoscut cel mai mare indice de creștere și anume 19,7%, volumul producției de acid sulfuric atingînd în primul semestru al anului 1973, 1 458 200 t, ceea ce duce la o producție anuală de peste 3 mil. t. Din punct de vedere al dinamicii de creștere a producției, pe locul al doilea, cu un indice de creștere de 13,3% față de aceeași perioadă a anului anterior, se află materialele plastice și cauciucul sintetic. Volumul producției de materiale plastice a atins, în primul semestru al anului 1973, 165 000 t, ceea ce reprezintă o producție de peste 330 000 t la nivelul întregului an. Volumul producției de cauciuc sintetic pe primul semestru al anului 1973 a atins 46 000 t, ceea ce, la nivelul întregului an, reprezintă o producție de peste 92 000 t.

Producția de fibre sintetice a atins, în primul semestru al anului 1973, 40 500 t, marcînd o creștere de 12,5% față de primul semestru al anului 1972, situație în care volumul producției anuale depășește 81 000 t. În ceea ce privește volumul producției totale de fibre chimice, aceasta a atins 89 700 t în semestrul I al anului 1973, marcînd o creștere de 10,9% în comparație cu semestrul întîi al anului 1972.

În comparație cu indicii de creștere a producției enumerate mai sus pentru principalele subramuri ale industriei chimice, în celelalte ramuri ale industriei poloneze s-au obținut în semestrul I al anului 1973 următorii indici de creștere, în comparație cu semestrul I al anului 1972:

- industria de prelucrare a țițeiului 7,1% respectiv 5 148 000 t;
- energia electrică 41,4 miliarde kwh, respectiv 9,9%;
- cărbuni 3,5%, respectiv 78 500 000 t;
- oțel 4,2%, respectiv 7 000 000 t

În Uniunea Sovietică, în timp ce volumul producției globale industriale a crescut în semestrul întîi al anului 1973 cu 7%, în comparație cu semestrul întîi al anului 1972, volumul producției industriei chimice a crescut cu 10%, în aceeași perioadă. Producția de acid sulfuric a atins în semestrul I al anului 1973 7 200 000 t, marcînd o creștere de 8% față de aceeași perioadă a anului 1972. Producția de carbonat de sodiu a atins în primele șase luni a anului 1973 două milioane tone, marcînd o creștere de 7%, iar cea de hidroxid de sodiu a atins un milion de tone, marcînd o creștere de 6%. Indicii cei mai mari de creștere a producției i-a atins în semestrul întîi materialele plastice (15%) și fibrele sintetice (10%). Producția de materiale plastice a atins în semestrul întîi 1973 1.100 000 t, iar cea a fibrelor chimice, 400 000 t.

În comparație cu acești indici, sînt de menționat indicii altor ramuri industriale din Uniunea Sovietică în aceeași perioadă:

- extracția de țiței 5%, respectiv 203 000 000 t;
- gaze naturale 6%, respectiv 117 miliarde m^3;
- cărbuni 3%, respectiv 335 000 000 t;
- energie electrică 5%, respectiv 449 miliarde kwh.

În R. S. Cehoslovacă, industria petrochimică este cea mai dinamică subramură a industriei chimice. Combinatul petrochimic cel mai mare se află la Bratislava și dispune de o capacitate de prelucrare de 7,5 mil. t/an care va spori pînă în anul 1975 la 8,5 mil. t/an. În anul 1973 s-a construit pe această platformă o instalație de piroliză, cu o capacitate de producție de 200 000 t/an, ce urmează a fi pusă în funcțiune în anul 1974, precum și o instalație de polipropilenă, cu o capacitate de producție de 80 000 t/an. Instalația de polipropilenă este livrată de compania japoneză Chisso Corp., iar cea de etilenă de către firmele Togo și Mitsui.

De asemenea, s-a construit o instalație de polietilenă de înaltă presiune de 40 000 t/an, prin procedeul ICI, livrată de către Simon Carves, care urmează a fi pusă în funcțiune în anul 1974, precum și o instalație de etilenoxid de 40 000 t/an furnizate de grupul Litwin-France. Pe platformă mai funcționează și o instalație de 25 000 t/an etilenoxid și 20 000 t/an etilenglicol livrate de grupul italian Snam Progetti.

În R. P. Bulgaria se construiește pe platforma combinatului petrochimic de la Burgas o instalație de separare a parafinelor, cu o capacitate de producție de 120 000 t/an. Instalația este livrată de firmele de specialitate din R. D. Germană pe baza procedeului Parex, pus la punct la Combinatul chimic de la Leuna. n-Parafinele ce se vor produce în această instalație vor fi folosite în producția chimică bulgară la fabricarea de detergenți și de materiale plastice.

În Iugolsavia a fost pusă în funcțiune, la mijlocul anului 1973, o instalație de 20 000 t/an bioxid de titan, în colaborare cu industria de lacuri și vopsele din R. D. Germană. Această instalație folosește ca materii prime acidul sulfuric și ilmenită. Capitalul necesar investiției este în proporție de 51% iugoslav și 49% est-german.

În tehnologia de fabricație a formaldehidei au intervenit, în ultimul timp, noi perfecționări. Producția mondială de formaldehidă care a depășit în anul 1972 7,5 mil. t exprimată în soluție de 37%, se realizează prin următoarele procedee:

- prin oxidarea metanolului în exces, în prezența unui catalizator de argint;
- prin oxidarea metanolului folosind un exces de aer, în prezența unui catalizator pe bază de oxizi de fier și molibden;
- prin oxidarea directă a hidrocarburilor, acest procedeu asigurînd numai 8% din producția mondială de formaldehidă.

În primul procedeu, amestecul de metanol-aer trebuie să fie stabilit în afara limitelor de explozie care sînt 6,7 și 36,5%. În prezența catalizatorului de argint sau cupru la temperaturi de peste 600°C, raportul de metanol-aer trebuie să fie peste limita de explozie, deci într-un exces ce apoi trebuie recuperat și recirculat. O îmbunătățire a acestui procedeu constă din înlocuirea parțială a excesului de metanol cu vapori de apă, situație în care gradul de conversie al metanolului se îmbunătățește. De asemenea, prezența apei impiedică formarea depozitelor de cărbune în reactor.

Catalizatorii de tip oxizi de fier-molibden sînt folosiți la temperaturi maxime de 425°C, peste care catalizatorii sublimă, micșorîndu-și astfel activitatea. Pe de altă parte, catalizatorul se inactivează în prezența unui exces de metanol, menținîndu-și activitatea numai în prezența unei presiuni parțiale ridicate de oxigen, respectiv folosind un exces de aer.

Ambele procedee, cu avantajele și dezavantajele succint enumerate, au constituit obiectul unor ample cercetări menite să le îmbunătățească.

În procedeul de catalizator de argint, Institutul francez de petrol (IFP) a înlocuit pulberea de argint de 0,5—3 mm depusă pe site din oțel inoxidabil sau sitele de argint cu argint pe suport inert.

Tabela 1

PROCEDEUL I F P

	Cu catalizator argint		Cu catalizator fier-molibden	
Capacitate de producţie				
— CH_2O pur t/an	25 000	33 300	12 500	25 000
— în soluţie 37% t/an	67 500	90 000	38 000	67 600
Investiţii				
— la limita bateriei	5 100 000	5 900 000	3 750 000	6 900 000
— totale	6 630 000	7 670 000	4 880 000	8 970 000
Engineering	800 000	920 000	590 000	1 080 000
Licenţă	300 000	300 000	300 000	300 000
Total cost investiţii	7 730 000	8 890 000	5 770 000	10 350 000
Cost catalizator	30 000	40 000	220 000	440 000
Amortizări	540 000	620 000	400 000	720 000
Cheltuieli cu punerea în funcţiune	810 000	1 060 000	400 000	760 000

Viaţa catalizatorului de argint depinde în mare măsură de puritatea metanolului folosit. Urmele de fier sau de alte metale grele otrăvesc catalizatorul. Prin controlul atent al calităţii metanolului folosit şi prin alegerea unor materiale de construcţie corespunzătoare pentru instalaţia de formaldehidă, viaţa catalizatorului se poate prelungi pînă la 6—8 luni. Oţelurile obişnuite nu pot fi folosite în cazul utilizării argintului drept catalizator. Pînă la apariţia oţelurilor inoxidabile, majoritatea instalaţiilor au fost executate din cupru.
Procedeul IFP constă din insuflarea aerului proaspăt printr-un evaporator de metanol în care este introdus un amestec de metanol proaspăt, metanol recirculat şi apă în proporţii controlate. Amestecul de gaze este preîncălzit în contracurent cu gazele rezultate din reactor şi apoi este introdus în reactor. Temperatura în reactor este controlată în mai multe puncte în stratul de catalizator. La o creştere excesivă a temperaturii în reactor se introduce azot. Din reactor gazele rezultate sînt răcite brusc cu generare de abur şi apoi folosite la preîncălzirea gazelor proaspete. Apoi gazele sînt trimise la o coloană de absorbţie conţinînd trei compartimente. Apa necesară absorbţiei se introduce în compartimentul superior şi provine de la coloana de distilare care funcţionează sub presiune redusă. Această coloană asigură o mare flexibilitate în funcţionare, permiţînd obţinerea unor soluţii de formaldehidă cu concentraţii de peste 50%. Procedeul permite obţinerea unor soluţii cu sub 200 p.p.m. acid formic la concentraţii mari de formaldehidă, situaţie în care este permisă renunţarea la folosirea schimbătorilor de ioni pentru obţinerea unor produse cu aciditate redusă. Un singur reactor permite obţinerea cu 120 t/zi formaldehidă pură.
IFP a perfecţionat şi procedeul de oxidare a metanolului cu ajutorul catalizatorilor de fier-molibden. Catalizatorul este un amestec foarte omogen de trioxid de fier şi molibdat de fier, acest din urmă compus fiind, în ultimă analiză, compusul activ. La prepararea catalizatorului se adaugă trioxid de molibden în exces, pentru a se evita formarea unui molibdat de fier cu un conţinut redus de fier care reduce selectivitatea catalizatorului.
Catalizatorul preparat de IFP are o suprafaţă specifică de circa 10 m^2/g şi o rezistenţă la rupere de circa 70 kg/cm^2. Acest catalizator are o viaţă de peste un an şi o viteză spaţială orară de 8000—10000. Catalizatorul descris se prezintă sub forma unor cilindri cu diametrul de 3 mm şi înălţimea de 3,8 mm, cu o greutate specifică de 1,8 g/cm^3 şi o densitate în grămadă de 1,05. Procedeul constă din folosirea unui amestec de metanol şi aer în exces, care, după o preîncălzire realizată cu gazele rezultate din reactor, este introdus în acesta. Excesul de căldură rezultat din reactor este folosit la obţinerea aburului. Gazele rezultate din reactor sînt, după răcire, trimise la o coloană de adsorbţie.
În tabela 1 se dau principalii indicatori ai investiţiei pe ambele procedee la două capacităţi de producţie diferite pentru comparabilitate, costurile fiind exprimate în franci francezi. Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi, precum şi preţul de cost pe tona de formaldehidă 100% sînt indicate pentru aceleaşi patru variante în tabela 2.

Tabela 2

Metanol	1,18	1,18	1,15	1,15
Energie electrică kWh	70	70	256	256
Apa de răcire m^3	170	170	75	75
Total costuri directe	389,7	383,7	386,7	362,7
Cheltuieli indirecte	95,6	84,0	139,1	126,3
Total preţ de cost/t CH_2O 100%	485,3	467,7	525,8	489,0

Din analiza datelor prezentate rezultă că la capacităţi de producţie mari procedeul cu catalizator de argint devine mai avantajos decît cel cu catalizator de fier molibden, chiar şi la capacităţi, de producţie egale (25 000 t/an CH_2O 100%) preţul de cost este mai mic, în cazul procedeului cu catalizator de argint, datorită cheltuielilor indirecte, sensibil mai mici, întrucît costurile directe sînt mai mari. La capacităţi de producţie mici de pînă la 6000 t/an CH_2O 100%, investiţia specifică este mai redusă în cazul procedeului cu catalizator de fier-molibden decît aceea cu catalizator de argint.
Alegerea procedeului celui mai avantajos depinde însă de consumatorii de formaldehidă. Procedeul cu catalizator de argint este mai flexibil şi permite obţinerea unor soluţii de formaldehidă cu o aciditate şi un conţinut în metanol redus. Pentru fabricarea adezivilor ureoformaldehidici se poate folosi procedeul cu oxizi de fier-molibden, întrucît formaldehida rezultată avînd un conţinut redus în metanol poate fi direct adsorbită în soluţii de uree care pot fi păstrate pînă la şase luni de zile. Prin încălzirea acestora la temperatura de 80°C şi adaos de uree se obţin adezivi corespunzători.

În tehnologia de fabricare a monomerilor necesari industriei de fibre sintetice, trebuie subliniat faptul că acrilonitrilul realizat din propilenă şi amoniac constituie procedeul cel mai spectaculos şi, totodată, cel mai economic realizat în deceniul trecut. Dar activitatea de cercetare ce se desfăşoară pe plan mondial în această subramură a industriei chimice nu s-a oprit numai asupra acrilonitrilului, ceilalţi doi monomeri de bază, acidul tereftalic pentru filmele poliesterice şi caprolactama pentru fibrele poliamidice, constituind obiectul unor ample studii ale căror rezultate încep să se vadă. O trecere succintă în revistă a acestor tehnologii constituie obiectul acestei note.
O problemă mult studiată o constituie asigurarea cu materii prime a industriei fibrelor poliesterice, prin procedee mai economice decît cele actuale. Ţinînd seama de faptul că fracţiunea C_8 conţine în medie numai 17% paraxilen şi că metaxilenul este mai puţin utilizat şi se găseşte în proporţie

de circa 40%, procedeele de izomerizare au căpătat în ultimii ani o largă răspîndire. Dintre acestea trebuie menționat ca fiind mai interesant procedeul Isomar, pus la punct de UOP, ce folosește un catalizator bifuncțional, care, în prezența hidrogenului, asigură:

— izomerizarea xilenilor;
— hidroizomerizarea etilbenzenului la xileni;
— hidrocracarea parafinelor existente în fracțiunea C_8, în fragmente mai mici, ușor de eliminat prin fracționare.

În acest procedeu o hidroizomerizare eficientă a etilbenzenului la xileni impune prezența unor mici cantități de naftene C_8, respectiv 4—6%, în raport cu hidrocarburile aromatice. În lipsa hidrocarburilor naftenice, randamentul de conversie al etilbenzenului la xileni este foarte redus.

Procedeul Izomar este aplicat în două instalații industriale care folosesc ca materie primă o fracțiune aromatică C_8, rezultată după cristalizarea ortoxilenului. Astfel, folosind o fracțiune C_8 conținînd 17,3% etilbenzen, 17,6 paraxilen, 43,3% ortoxilen se obține prin combinarea ambelor procedee cu un randament de 91,8%, o fracțiune conținînd 54,5% paraxilen și 35,1% ortoxilen. Puritatea paraxilenului rezultat este de 99,14% iar cea a ortoxilenului de 97,7%. Procedeul descris permite obținerea unor cantități suplimentare de paraxilen din aceeași cantitate de materii prime.

O altă tehnologie nouă în domeniul industriei fibrelor poliesterice o constituie fabricarea acidului tereftalic prin amonoxidarea paraxilenului, pusă la punct de firma Lummus. Procedeul se caracterizează prin investiții și cheltuieli de fabricație reduse și prin faptul că din proces nu rezultă subproduse. De asemenea, procedeul permite construirea unor linii tehnologice de mare capacitate și oferă posibilitatea obținerii în aceeași instalație și a altor acizi ftalici. Acidul tereftalic a început să înlocuiască dimetiltereftalatul în fabricarea fibrelor poliesterice încă din anul 1965 și în prezent, aproximativ 25% din producția mondială de fibre poliesterice folosesc ca materie primă acidul tereftalic și nu DMT-ul. Conform unor prevederi recente se apreciază că indicele de creștere anual al producției de acid tereftalic în perioada 1970—1980 va fi în medie de 23%, în timp ce indicele mediu anual de creștere al fibrelor poliesterice în aceeași perioadă este apreciat la 12%. Perfecționările aduse în fiecare an procedeelor de fabricație ale acidului tereftalic au permis ca prețul acestuia de vînzare să fie egal cu cel al DMT-ului, consumul de acid fiind cu 17% mai redus decît cel de DMT pe tona de poliesteri. Față de procedeele existente de fabricare a acidului tereftalic, în care problemele de culoare, impurități, mărimea particulelor și mediile de lucru puternic corosive creează dificultăți, procedeul Lummus prezintă o serie de avantaje. El constă din fabricarea tereftalonitrilului și din hidroliza acestuia. Tereftalonitrilul se obține prin tratarea paraxilenului, în amestec cu paratolunitrilul reciclat, cu amoniac, în prezența unui catalizator pe bază de oxizi metalici care cedînd oxigen reactanților pentru a forma vapori de apă cu hidrogenul rezultat din reacție, se reduc. Catalizatorul este apoi reoxidat cu aer pentru regenerare. Acest procedeu decurge mult mai repede decît amonoxidarea convențională în care oxigenul molecular este prezent în reactor. Din procesul de amonoxidare convențională rezultă componenți aldehidici ca paratolualdehida și acidul paratolualdehidic. Pentru realizarea unui acid tereftalic „fiber grade", conținutul total în aldehide nu trebuie să depășească 50 p.p.m. și atingerea acestei limite impune cheltuieli mari de purificare. În procedeul Lummus nu apar aceste produse, selectivitatea amonolizei fiind de peste 90% moli în tereftalonitril și tolunitril. Diferența de bilanț, respectiv produsele secundare, sînt, în principal, oxizii de carbon cu mici cantități de benzonitril și acid cianhidric. Prin răcirea și spălarea toluftalonitrilului rezultat cu paraxilen și apă rezultă un produs cu sub 0,2% tolunitril și, practic, lipsit de benzonitril.

Trecerea tereftalonitrilului în acid tereftalic decurge în trei faze. În prima fază, produsul este hidrolizat la tereftalat monoamonic. În cea de a doua fază, are loc descompunerea termică a tereftalatului monoamonic la acid tereftalic. În paralel se formează și mici cantități de acid tereftalamic pentru care produsul se supune unei a treia hidrolize, astfel încît conținutul în azot al produsului finit să fie de sub 10 p.p.m

Elementul cheie al instalației de acid tereftalic prin procedeul descris îl constituie catalizatorul folosit în strat fluidizat în reactorul de amonoxidare. Produsele de reacție, după ce ies din reactor, sînt trecute printr-un filtru care reține orice urmă de catalizator antrenat, pentru a evita contaminarea cu metale grele a acidului tereftalic. Catalizatorul epuizat este evacuat din reactor într-o coloană de stipare unde aburul extrage din particulele de catalizator orice urmă de paraxilen sau produse de amonoliză. Apoi, catalizatorul este trecut printr-o coloană cu aer, în care acesta este regenerat în pat fluidizat. Aerul folosit este evacuat prin cicloane, pentru reținerea particulelor de catalizator antrenat. După răcirea fracționată a produselor rezultate din reacție, paraxilenul lichid și ftalonitrilul sînt recirculate în reactor, în timp ce tereftalonitrilul este spălat cu paraxilen proaspăt și separat prin centrifugare. Din fracțiunea de gaze rezultate din reactor, amoniacul se separă de bioxidul de carbon și se retrimite în circuit.

Prima fază de hidroliză a tereftalonitrilului are loc într-un reactor în contracurent. Monoamoniutereftalatul rezultat este uscat și descompus la acid tereftalic într-un reactor rotativ cu încălzire indirectă, folosind aburul ca agent de stripare. După trecerea prin cicloane, aburul este răcit și condensat, rezultînd o soluție concentrată de amoniac care se valorifică într-o coloană, de unde rezultă amoniac anhidru. Acidul tereftalic brut este trimis într-un vas cu agitator, unde este spălat cu apă recirculată și apoi pompat la fazele de hidroliză secundară și apoi terțiară. Din faza terțiară, acidul tereftalic este spălat cu apă deionizată și uscat.

În procedeul Lummus apele reziduale trebuie concentrate, pentru a fi separate. Ca sursă de căldură pentru această concentrare se folosește căldura reziduală din instalație. Pe baza rezultatelor obținute, procedeul descris prezintă următorii indicatori tehnico-economici, în cazul unei instalații cu o capacitate de producție de 150 000 t/an acid tereftalic „fiber grade":

Investiții	17 milioane dolari
Consumuri specifice:	
— paraxilen	0,705 t/t
— catalizatori	530t/t
— abur	19 t/t
— apă de răcire	220 m^3/t
— apă deionizată	4 m^3/t
— energie electrică	110 kWh
— manoperă	5 oameni/schimb

Proprietățile caracteristice ale acidului tereftalic rezultat sînt următoarele:

— conținutul în metale determinat prin fluorescența în raze X și activare cu neutroni, sub 10 p.p.m.;
— azot prin metoda Kjeldahl și colorimetric sub 10 p.p.m.;
— cenușă prin calcinare la temperatura de 600°C sub 50 p.p.m.;
— acizi monobazici determinați prin esterificare sub 40 p.p.m.;
— acidul policondensat este de culoare albă și capacitatea de formare a fibrelor este foarte bună.

Un alt monomer foarte important pentru industria fibrelor sintetice este, așa cum s-a mai arătat, caprolactama, la care cercetările efectuate în ultimii ani au permis trecerea de la fenol la ciclohexan și reducerea într-o oarecare măsură a formării sulfatului de amoniu. Perfecționarea procedeelor de obținere a caprolactamei, departe de a fi epuizată, continuă, în nota de față prezentîndu-se un nou procedeu pus la punct de un grup de cercetători de la Institutul de chimie industrială al Politehnicii din Milano. Acest procedeu, care constă din nitrozarea pentametilencetenei cu acid nitrosilsulfuric în mediu de acid sulfuric diluat, permite reducerea formării de sulfat de amoniu la o proporție de două tone pe tona de caprolactamă, ceea ce reprezintă o reducere de peste 50%, în comparație cu procedeul SNIA Viscosa. Pentametilencetena a fost obținută prin piroliza anhidridei ciclohexancarboxilice. Pentametilencentena, răcită în prealabil, se introduce sub agitare puternică în bioxid de sulf anhidru la temperatura de —15°C. În soluția de culoare verde deschis astfel formată, se introduce acid nitrosilsulfuric în soluție apoasă, pînă la decolorarea soluției. După introducerea reactanților, masa de reacție se încălzește la temperatura de 0°C, pentru eliminarea bioxidului de sulf. O nouă creștere a temperaturii la 75°C duce la eliminarea cantitativă a bioxidului de carbon. Amestecul de reacție este apoi răcit la temperatura camerei, iar *p*H-ul adus la 8 cu o soluție de hidroxid

de sodiu 40%. Din masa de reacție, faza apoasă se extrage cu cloroform, iar faza neapoasă se usucă cu sulfat de sodiu anhidru. Soluția apoasă alcalină se acidifică cu acid sulfuric și se extrage cu cloroform. Din extras se recuperează anhidrida ciclohexancarboxilică. La soluțiile apoase reziduale se adaugă clorură de bariu. Soluția limpezită după precipitarea sulfatului de bariu este trecută peste o rășină schimbătoare de ioni și apoi concentrată în vid, la temperaturi între 40 și 50°C. Se obține, ca produs secundar, acid sulfociclohexancarboxilic.
Randamentul în caprolactamă exprimat în moli % față de cantitatea de NO folosită este de 89,8% în fază de laborator. În prezent, procedeul este în curs de experimentare și de perfecționare într-o instalație-pilot.

Acroleina a devenit, datorită perfecționărilor tehnologice aduse în ultimii ani în legătură cu fabricarea ei, unul dintre produsele petrochimice importante. Este cunoscut faptul că glicerina se obține în prezent în condițiile cele mai economice din acroleină și că aceasta este o bază de materii prime foarte interesantă pentru fabricarea acidului acrilic și a esterilor acesteia, precum și a metioninei. Primul procedeu industrial de sinteză a acroleinei a fost pus la punct de Degussa, cu patru decenii în urmă, prin condensarea formaldehidelor cu acetaldehide. Ulterior, compania Shell a pus la punct un procedeu catalitic de oxidare în fază de vapori a propilenei, care a cîștigat mult teren aplicativ. Realizarea acrilonitrilului din propilenă și amoniac a deschis noi posibilități de sinteză a acroleinei, datorită faptului că catalizatorii folosiți la amonoxidarea propilenei pot fi folosiți și la oxidarea propilenei la acroleina. Ca urmare a acestei situații, perfecționările ce s-au adus catalizatorilor folosiți la fabricarea acrilonitrilului au permis perfecționări și în sinteza acroleinei. În Europa, compania franceză Ugine Kuhlman, împreună cu British Petroleum Chemicals, au pus la punct un procedeu de fabricare a acrilonitrilului și au construit și o instalație semiindustrială de fabricare a acroleinei.
Între timp, obținerea acidului acrilic prin oxidarea propilenei a preocupat intens pe cercetătorii din industria petro-chimică din Japonia, S.U.A. și Europa. S-au elaborat numeroase variante de oxidare într-o singură fază sau în două faze, procedeele în două faze dovedindu-se mai avantajoase.
În toate procedeele de oxidare a propilenei la acid acrilic în două faze, prima fază nu constituie de fapt decît obținerea acroleinei. Cercetări sistematice efectuate pe linia obținerii selective a acroleinei a permis grupului francez Ugine Kuhlman să pună la punct un procedeu nou, folosind un catalizator pus la punct de Japan Catalitic Chemical Industry (Nippon Shokubai).
Procedeul franco-japonez recent pus la punct constă din următoarele faze:

— Preîncălzirea propilenei.
— Amestecarea propilenei cu aer și trecerea amestecului printr-un reactor multitubular cu catalizatori în strat fix în care au loc formarea acroleinei și a apei. Căldura de reacție-rezultată la oxidarea propilenei este preluată din reactor cu ajutorul unor săruri topite și transformată în abur.
— Spălarea gazelor de reacție cu o cantitate limitată de apă pentru separarea acidului acrilic și a acidului acetic ce se formează în cantități mici ca subproduse.
— Absorbția acroleinei din gaze și cu eliminarea gazelor reziduale rezultate din reacție în atmosferă (bioxid de carbon, oxid de carbon și propan). Este de menționat faptul că randamentele bune de oxidare a propilenei la acroleină duc la situația ca după trecerea prin reactor, propilena nereacționată să nu mai trebuie să fie recirculată.
— Separarea acroleinei brute și purificarea ei în două coloane.

Procedeul descris prezintă avantajul unor randamente mari și a unei mari flexibilități în operare. Limitele între care poate varia raportul dintre reactanți pentru obținerea aceluiași randament în acroleină sînt foarte largi. Procedeul este experimentat de mai mulți ani, aducîndu-i-se multe îmbunătățiri. Reactorul poate fi folosit atît la obținerea acroleinei, cît și la obținerea acrilonitrilului. În prezent, pe un singur reactor se pot obține pînă la 30 000 t/an.

Randamentele în acroleină variază între 75 și 84% față de propilenă, în funcție de viteza spațială și de raportul molar propilenă-aer. Procedeul este aplicat într-o instalație amplasată în apropierea Lyonului, cu o capacitate de producție de 24 000 t/an, cu extindere la 50 000 t/an. Noul catalizator folosit funcționează fără întrerupere de doi ani și nu dă semne de pierdere a activității.
Legat de dezvoltarea industrială a acestui procedeu, se întrevede o extindere a producției de glicerină, acid acrilic, glutaraldehidă, chinolină, pentaeritrită, rășini epoxidice și a metioninei.
Deși metionina a fost descoperită încă din anul 1922, utilizarea ei în hrana animalelor este tîrzie, datorită faptului că prețul de cost al metioninei a fost relativ ridicat. În prezent, în Uniunea Sovietică, în S.U.A., în Europa și în Japonia se consumă mari cantități de DL metionină, ca adaos în hrana găinilor. Consumul mondial de metionină în t/an este următorul:

S.U.A.	20 000
Canada	2 100
America Latină	3 700
Europa de vest	12 700
Europa de răsărit	2 400
Orientul Mijlociu	700
Asia de sud-est	1 180
Japonia	2 200
Oceania	900
Africa	200

Producția mondială de metionină este realizată în prezent în șapte țări, cu următoarele capacități de producție:

Uniunea Sovietică	2 500 t/an	la Stalingrad
Japonia	14 000 t/an	Nippon Soda
	4 200 t/an	Sumitomo
	1 000 t/an	Nippon Kayaku
Belgia		Degussa
R. F. Germania	26 400 t/an	Degussa
Franța	30 000 t/an	A. E. C.
Mexic	2 500 t/an	Albamex
S.U.A.	7 500 t/an	Du Pont
	7 500 t/an	Monsanto
	10 000 t/an	Dow Chemical

Pînă acum cîțiva ani, făina de pește folosită în hrana păsărilor acoperea necesarul acestora în aminoacizi esențiali și, în mod special, în metionină. În ultimul timp, însă, doi noi factori au intervenit în utilizarea făinii de pește, care limitează substanțial utilizarea acesteia în scopuri furajere. Primul factor îl constituie instabilitatea în aprovizionarea cu făină de pește și fluctuațiile prețului de achiziție. Cel de al doilea factor, mult mai periculos, îl constituie depistarea de compuși organici aromatici clorurați în făina de pește, ca urmare a poluării apelor oceanice cu insecticide de clorurate nebiodegradabile, aduse de pe continent de-a lungul a unui sfert de veac și concentrate în țesuturile peștilor oceanici. Acești factori au determinat extinderea fabricației de metionină sintetică, a cărei producție se va extinde, probabil, în anii care urmează într-un ritm mai accelerat decît cel realizat în ultimul deceniu.
Fabricația metioninei, pornind de la acroleină, cuprinde următoarele faze:

— condensarea acroleinei cu metilmercaptan cu formarea aldehidei metiltiopropionice.
— conversia aldehidei metiltiopropionice în hidantoină prin tratare cu cianură de sodiu și bicarbonat de amoniu;
— hidroliza hidantoinei cu ajutorul hidroxidului de sodiu cu formarea sării de sodiu a metioninei;
— acidificarea sării de sodiu a metioninei ca formare de metionină.

Prin procedeul descris, pe tona de metionină consumul de acroleină este de 580 kg.
Utilizarea acroleinei în domeniile indicate face ca propilena să-și găsească încă un debușeu principal, care, alături de oxosinteză, polipropilenă, acrilonitril și propilenoxid, vor transforma, probabil, propilena dintr-un subprodus al instalațiilor de piroliză într-un produs principal.

★ ★ ★

Industria chimică sovietică a realizat o rată de creştere de 10% în prima jumătate a anului 1973, situîndu-se pe locul al doilea în cadrul industriei, după industria constructoare de maşini şi cea metalurgică. Rata medie de creştere a industriei a fost de 7%. În cadrul sectorului chimic, cele mai mari rate de creştere le-au înregistrat producţia de materiale plastice (+15%) şi cea de fibre sintetice (+10).

★

Producţia industriei chimice poloneze a crescut cu 15%, în prima jumătate a anului 1973, faţă de perioada similară din 1972. Industria chimică se află, împreună cu industria constructoare de maşini electrice, care a înregistrat aceeaşi rată de creştere, pe primul loc în cadrul industriei poloneze. Investiţiile s-au cifrat la 136 miliarde de zloţi, fiind cu 23% mai mari decît cele ale perioadei similare din anul precedent. 55,6 miliarde zloţi au fost investiţi pentru cumpărarea de maşini, utilaje şi mijloace de transport.

★

S-au terminat lucrările de instalare a conductei de gaz metan, cu o lungime de 1000 km, care leagă U.R.S.S. de R.S.C. şi R.D. G. Construcţia ei constituie unul din proiectele de amploare ale colaborării din cadrul CAER. Mai tîrziu, se vor face derivaţii înspre Italia, R.F.G. şi Austria, iar volumul total anual de gaz metan livrat de U.R.S.S regiunilor vestice se va cifra la 30 miliarde m^3. Cel mai mare volum, probabil 10 miliarde m^3, va fi livrat Italiei.
Conducta de tranzit este legată de o conductă de 5 000 km, care leagă partea europeană a U.R.S.S. de locul de exploatare aflat la Tiumen (Siberia de vest). În R.D.G. s-a realizat o reţea de conducte cu o lungime totală de 400 km, care va fi branşată de conducta de tranzit, alimentîndu-se astfel peste 40 întreprinderi cu gaz metan.

★

În Franţa a intrat în funcţiune o instalaţie pentru producerea de etilmercaptan şi dietilmercaptan, cu o capacitate totală de 1 500 t/an. Ambele produse se utilizează pentru marcarea olfactivă a gazului metan şi ca intermediari în obţinerea unor antidăunători degradabili. Produsele se vor vinde în Europa. Procedeele de obţinere sînt originale.

★

Producţia de anhidridă maleică a Japoniei este superioară consumului, cu toate că necesarul a crescut cu 3 700 t în anul 1972, cifrîndu-se la 37 000 t, deoarece pe de o parte, instalaţiile proiectate nu au fost construite, iar pe de altă parte, instalaţiile vechi au fost închise. Cei cinci producători japonezi posedă o capacitate totală de 57 000 t/an, capacitate care ar acoperi nevoile japoneze chiar şi în anul 1976.
Necesarul japonez de anhidridă maleică pînă în anul 1976 (1000 t):

Domeniul de utilizare:	1972	1973	1976
Antidăunători	0,50	0,50	0,50
Industria hîrtiei	2,34	2,53	3,18
Răşini sintetice	22,43	25,35	32,23
Stabilizatori	0,96	1,02	1,22
Materiale auxiliare pentru industria alimentară	1,80	1,98	2,64
Tetrahidrofuran	2,50	2,75	3,66
Diverse	3,20	3,52	4,69
Export	4,00	4,00	4,00
Total:	37,73	41,65	52,12

Firma „Lummus Co." a pus la punct un nou procedeu pentru obţinerea acidului tereftalic prin tratarea *p*-xilenului cu amoniac şi hidroliza tereftalodinitrilului obţinut. Avantajul principal al procedeului, faţă de procedeul prin oxidarea directă a *p*-xilenului la acid tereftalic, ar consta în lipsa produselor secundare şi a problemelor de coroziune.
Hotărîtor pentru economicitatea procedeului este utilizarea unui oxid metalic „lipsit de oxigen", drept catalizator pentru amonoxidarea *p*-xilenului.
Costurile unei instalaţii de 150 000 t/an se estimează la 17 mil. dolari. Se prevăd costuri de exploatare scăzute.
Potrivit aprecierii specialiştilor, consumul de acid tereftalic pentru obţinerea de fibre poliesterice în S.U.A. va creşte cu 23% în viitorii 10 ani, iar consumul de dimetiltereftalat va creşte în schimb numai cu 12%. Cauzele principale ale ritmului de creştere mai ridicat al consumului de acid tereftalic rezidă în costurile mai scăzute şi avantajele tehnologice la obţinerea firelor poliesterice.

★

În Indonezia a intrat în funcţiune o fabrică de medicamente pentru care s-au investit 12 mil. mărci. Fabrică ce posedă un personal de peste 100 oameni a fost construită cu ajutor vest-german. Producţia ei se bazează pe analgetice, antibiotice şi antidiabetice orale.
Este planificată construirea de noi capacităţi ale industriei de medicamente în Indonezia.

★

Compania minieră de stat din Peru — „Minoperu" — vrea să investească în următorii 2 ani 540 mil. dolari în exploatarea şi rafinarea cuprului. Circa 45% din investiţii vor fi susţinute de compania peruană, 300 mil. dolari fiind cheltuite de companii străine.
Obiectivul principal îl constituie mina Cerro Verde care va livra 30 000 t/an cupru pînă în ianuarie 1975. În această mină se vor investi în total 90 mil. dolari, cost susţinut în majoritate de firme britanice şi canadiene, care vor pune la dispoziţie şi engineering-ul.
Alte obiective care vor fi luate în lucru în următorii doi ani sînt: minele de cupru Titaya (investiţii de 32 mil. dolari) şi Santa Rosa (12 mil. dolari). Se vor face studii de exploatabilitate, pînă în anul 1975, pentru zăcămintele de la Chalcobamba, Ferrobamba, Autamina, Quelaveco şi Michiquillay.
Cuprul a devenit actualmente un produs cu o pondere mare în exportul peruan (20 %). În anul 1972 au fost exportate 218 467 t cupru (288 mil. dolari). Importatorii principali au fost S.U.A. şi Canada, cu 43%, Europa (22%). Japonia (17%) şi R. P. Chineză (12%).

★

În Laponia, la nord de Cercul Polar — la Stekenjokk, se vor exploata bogatele zăcăminte de cupru şi zinc. Rezervele se estimează la 8 mil. t. Statul suedez va acorda garanţii de credit în valoare de 100 mil. coroane suedeze şi va investi, totodată, 27 mil. coroane suedeze în acest proiect.
Se consideră posibilă extragerea a 400 000 t minereu anual, producţie care se va realiza probabil peste 5 ani.

★

R.F.G. şi U.R.S.S. au semnat un acord care prevede schimbul de patente, licenţe şi know-how. Potrivit unui tratat de cooperare pe lo ani, R.F.G. va livra U.R.S.S. echipamente şi asistenţă tehnică, primind în schimb materii prime, ca: minereuri, cherestea şi gaze naturale. Se vor încheia, probabil, şi acorduri ce prevăd construirea în comun a unor centrale nucleare, programe comune de protecţie a mediului înconjurător şi colaborări ştiinţifice.

★

În Tailanda se va construi un complex petrochimic cu ajutor japonez. Firmele japoneze de prelucrare a olefinelor, pe care actualmente le importă din Iran, vor prelua materia primă de la complexul petrochimic tailandez, care va produce, la punerea în funcţiune,

133 000 t metrice/zi etilenă. Complexul, în valoare de 295 mil. dolari, îşi va începe producţia în anul 1978.

★

Linds Kemiske Fabrikken din Danemarca a semnat un contract cu firma Lurgi privind construirea la Holstebro a unei fabrici de detergenţi sintetici, cu o capacitate de 4 t/h. Noua unitate va contribui la creşterea substanţială a producţiei de detergenţi în această ţară.
Procedeul, în întregime automat, necesită mai multe faze de fabricaţie şi anume: prepararea suspensiei, uscarea prin stropire, amestecarea pudrei rezultate şi tratarea finală a acesteia, plus echipament pentru protecţia mediului.
Valoarea contractului se ridică la 2 mil. D M, investiţiile urmînd să înceapă în noiembrie 1973.

★

Recent, au fost publicate date în legătură cu contractul semnat între firmele italiene ENI, SNAM Progetti şi societatea algeriană Sonatrach, privind construirea unei conducte pentru transportul gazului natural din Africa de Nord în Sicilia şi apoi în Calabria. Studiul de fezabilitate se întocmeşte de către firma Bechtel.
Conducta, care va avea o lungime de 1391 mile şi un diametru de 0,3 m, va lega localitatea Hassi R'mel din Sahara cu Cape Bon în Tunisia şi apoi în Sicilia.

★

O unitate de 10 000 t/an acid nitrozilsulfuric a fost dată în funcţiune la Lacq — Franţa, de către firma SNPA. Produsul va fi utilizat la fabricarea lactamei 12, care, la rîndul ei, va servi la producerea nailonului 12, comercializat sub denumirea de Rilsan.

★

În perioada 1970/1975 capacitatea de producţie a fabricii de antibiotice de la Ratsgrard — R. P. Bulgaria va creşte cu peste 150%. Aici se fabrică peste 150 produse care se exportă în 50 ţări.
Acest plan de dezvoltare este unul din multiplele proiecte ce prevăd extinderea producţiei industriei chimice şi farmaceutice, ca urmare a creşterii cu 250%, în aceeaşi perioadă, a bazei de materii prime.

★

La sfîrşitul anului 1973 va intra în producţie prima etapă a fabricii de sodă care se construieşte în R. P. Bulgaria, la Devnya. Cu o capacitate finală anuală de 1,2 mil. t, instalaţia va fi cea mai mare din Europa şi a treia din lume. Noua uzină de sodă, proiectată de specialiştii bulgari şi sovietici, foloseşte ca materie primă sarea şi calcarul indigen.

★

Kellogg International, pe baza unui contract de 60 mil. dolari, dă asistenţă tehnică la proiectare şi asigură ingineria unei fabrici de amoniac de 1000 t/zi şi alta de uree de 880 t/zi.
Instalaţiile vor fi amplasate la Camacari, Bahia, şi fac parte din programul de dezvoltare al regiunii de sud a Braziliei.
Contractorul va da asistenţă şi la montaj, precum şi la punerea în funcţiune, livrînd utilajele-cheie.
Darea în funcţiune va avea loc în anul 1975.

★

Biprokwas, biroul de inginerie chimică anorganică de la Gliwice — Polonia, lucrează la proiectarea unei fabrici de acid sulfuric, a cincea ca mărime din Europa.
Această instalaţie, care se va construi în Uniunea Sovietică, are o capacitate anuală de 500 000 t.

★

În Franţa, în portul Le Hâvre, Societatea Rhône — Progil construieşte o fabrică pentru producerea anuală a 44 000 t TiO_2. Aceasta se realizează în două etape, fiecare a 22 000 t/an şi va costa 100 mil. franci.
Prima etapă va intra în funcţiune în anul 1975. Nu au fost publicate date în legătură cu procedeul aplicat.

★

Societatea franceză CdF — Chimie a început în aprilie 1974 construcţia la Loison sous Lens, lîngă Calais, a unei fabrici ce va produce anual 5000 t neopentilpolialcool.
La început se vor fabrica: neopentilglicol, trimetiloletan şi trimetilolheptan, urmînd ca ulterior să se diversifice gama acestora. Se vor lucra după procedeul CdF — Chimie care duce la produse de calitate superioară, necesare fabricării răşinilor alchidice speciale şi a celor poliesterice nesaturate.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Termodinamica acidului fluorhidric în soluții apoase de săruri. Studierea echilibrului în soluții apoase care conțin ioni de fluor este adesea îngreunată de formarea unor asociații ale acestui ion cu ionii de hidrogen. Formarea acestor asociații influențează echilibrul din soluții și produc efecte termice însemnate.
S-a urmărit studierea termochimică a interacțiunii ionului de fluor cu ionii de hidrogen în soluții avînd tării ionice de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0, în scopul completării datelor existente în literatură, referitoare la modificarea principalelor funcții termodinamice în soluțiile cu tării ionice ridicate.
Experimentările s-au efectuat la 25°C; tăria ionică a soluțiilor s-a menținut cu amestec de $NaClO_4$, $HClO_4$ și NaF. Pe baza rezultatelor obținute s-au calculat valorile constantelor de stabilitate, ΔG_1, ΔH_1 și ΔS_1 în procesul de formare a acidului fluorhidric. Folosind valorile calculate ale funcțiilor termodinamice la diferite tării ionice, s-au determinat valorile lui ΔG°, ΔH° și ΔS° la tăria ionică a soluției egală cu zero.

Kozlov, I. A., Blohin, V. V., Șurohin, V. V. și Mironov, V. E., J. Fiz. Him. **47**, nr. 9, sept. 1973, p. 2 386—2 387.

Caracteristicile termodinamice ale amestecului de săruri topite $PbCl_2$-CsCl. S-au cercetat variațiile entropiei în cazul sistemului de săruri topite $PbCl_2$-CsCl, sistem în care apare compusul definit $PbCl_2 \cdot CsCl$. Cercetările s-au bazat pe determinarea f.e.m. a elementului $Pb/PbCl_2 + CsCl / Cl_2$. S-a constatat că în sistem apar abateri considerabile de la legea lui Raoult, datorită formării în topitură a unor ioni complecși și că valorile entropiei de amestecare sînt practic nule.

Markov, B. F., Monastîrskaia, V. I. și Lazarenko, R. A., Ucr. Him, J., **39**, sept. 1973, p. 903—906.

Determinarea vitezei de formare a metanolului la folosirea unui catalizator de temperatură joasă. Sinteza metanolului pe catalizator de Cu de temperatură joasă, spre deosebire de obținerea pe catalizator de Zn-Cr, decurge în prezență de minimum 5% vol. CO_2. În aceste condiții, pe lîngă reacția de formare a metanolului, are loc și reducerea bioxidului de carbon.
Studierea vitezei de obținere a metanolului s-a efectuat într-o instalație experimentală la 50 atm.
S-au variat următorii parametri: viteza volumetrică a materiei prime, concentrația componentelor și temperatura gazului la intrarea în reactor, urmărindu-se determinarea productivității catalizatorului, compoziției catalizatorului și temperaturii în stratul de catalizator.
Se dau ecuațiile cinetice pentru: calculul vitezei de formare a metanolului, a vitezei reacției inverse, vitezei de reducere a bioxidului de carbon, precum și ecuația cinetică a procesului în formă diferențială.
Pe baza acestei ultime ecuații, s-a calculat reactorul experimental adiabatic. Ecuațiile cinetice prezentate descriu satisfăcător procesul de sinteză a metanolului pe catalizator SNM —1 în condițiile: de raport molar H:O de 2:1, temperatură 200 — 300°C, presiune 50 at, viteză volumetrică 10 000 — 45 000 ore.

Lender, I. V., Parfenova, L. S. și Telinîh, K. N., Him. Promîșl., nr. 9, sept. 1973, p. 654—655.

Activitatea catalitică a sistemului Ti—MoH în reacția de izomerizare și hidrogenare a 1-hexenei. S-a studiat activitatea catalitică a sistemului Ti-Mo-H în reacția de izomerizare și hidrogenare a 1-hexenei în regim necromatografic, cu impulsuri în intervalul de temperatură 80—550°C, în curent de hidrogen și heliu. Toate probele cercetate au avut o activitate catalitică ridicată. Activitatea catalitică a sistemului Ti-Mo-H depinde într-o măsură însemnată de concentrația hidrogenului în catalizator, la o scădere a conținutului de hidrogen din volumul catalizatorului avînd loc o scădere sensibilă a activității. Activitatea catalizatorului apare doar la acele temperaturi care corespund unei mobilități mari a hidrogenului în rețeaua cristalină.
Se prezintă o comparație a activității catalitice a sistemului Ti-Mo-H cu rezultatele obținute anterior în sistemul Ti-H și în alte sisteme constînd din hidruri ale metalelor grupei a IV-a.

Lunin, V. V., Lisicikin, G. V. și Pisarenko, O. I., J. Fiz. Him. **47**, nr. 9, 1973, p. 2 287—2 290.

Izomerizarea *o*-metilanisolului la *o*-cresol și 2,6-xilenol pe oxid de aluminiu. La alchilarea în fază lichidă și în fază de vapori a *o*-cresolului cu metanol pe catalizatori oxidici, se pot forma cantități însemnate de *o*-metilanisol ca produs intermediar.
În legătură cu posibilitatea folosirii schemei alchilării *o*-cresolului pentru sinteza 2,6-xilenolului, precum și a izomerizării simultane a *o*-metilanisolului și fenolului, pentru obținerea selectivă a *o*-cresolului s-a studiat izomerizarea *o*-metilanisolului pe oxid de aluminiu activat.
Se prezintă modificarea în timp a compoziției izomerizatului la 250, 300, 320°C, precum și în cazul izomerizării în prezența fenolului și a *o*-cresolului la 320°C.
Rezultatele obținute arată că procesul de izomerizare a o-metilanisolului pe catalizatorul folosit permite obținerea *o*-cresolului și 2,6-xilenolului la raportul dorit.

Vinogradova, V. N. și Harlampovici, G. D., Him. Promîșl., nr. 9, sept. 1973, p. 659—660.

Rolul materialelor-suport în catalizator pe bază de oxid de vanadiu-oxid de molibdem utilizați în procesul de oxidare a metanolului S-a cercetat legătura dintre structura poroasă a materialelor-suport și activitatea catalizatorilor oxidici cu compoziția 70% mol. V_2O_5 + +30% mol. MoO_3, utilizați în procesul de oxidare a metanolului pînă la formaldehidă. S-a stabilit că structura optimă pentru obținerea unei activități maxime a catalizatorilor o au materialele-suport (oxidul de aluminiu, silicatul de aluminiu, bentonitul ș.a.) care se caracterizează printr-o valoare redusă a suprafeței specifice și o mare rază a porilor.

Olișevet, L. I. și Kurina, L. N. Izv. Vissih Ucebn, Zavadenii Him. i Him. Tehnol. **16**, nr. 8, 1973, p. 1 244—1 246.

Obținerea etiliden-norbornenului prin izomerizarea vinilnorbornenului. Etiliden-norbornenul se folosește ca al treilea comonomer la obținerea elastomerilor C_2—C_3. Avînd o reactivitate mare la copolimerizare, iar copolimerii ternari posedînd viteze mari de vulcanizare, utilizarea etiliden-norbornenului este în creștere.
În lucrare, s-a urmărit obținerea unui catalizator alcalin avînd o activitate și o selectivitate ridicată în reacția de izomerizare a vinilnorbornenului la etiliden-norbornen.
Sintezele s-au efectuat în sistem continuu și discontinuu, folosind drept catalizator sodiu pe suport (gel de silice, silicat de aluminiu, zeoliți NaX, γ-Al_2O_3 și γ-Al_2O_3 modificată cu carbonat de potasiu). Dintre suporții studiați, eficace s-a dovedit a fi γ-Al_2O_3. Se discută rezultatele obținute la folosirea catalizatorului de sodiu depus atît pe γ-Al_2O_3, cît și pe γ-Al_2O_3, modificată cu K_2CO_3 aceasta din urmă permițînd efectuarea reacției la temperaturi mai scăzute.
Etiliden-norbornenul obținut s-a folosit direct în sinteza cauciucului.

Pisman, I. I., Livschitz, I. A. și Korobova, L. M. Hi, s.a, Him. Promîșl., nr. 5, sept. 1973, p. 655—657.

Selectarea catalizatorului optim pentru formaldehidă. Sînt analizate din punct de vedere tehnic şi economic cele două procedee mai importante de oxidare a metanolului la formaldehidă, pe argint sau pe catalizatori oxidici.
Analiza este făcută luîndu-se în consideraţie catalizatorul de argint elaborat de firma CdF şi pentru catalizatorul oxidic fier-molibden IFP-CdF. Analiza economică arată că trebuie luată în considerare şi utilizarea formaldehidei, care afectează alegerea catalizatorului.
În general, procedeul cu argint este mai flexibil, mai uşor de operat, cu pornire şi oprire rapidă.
În comparaţie cu procedeul cu oxizi, argintul are costuri de operare mai mari, datorită consumului de abur, şi pentru unităţi de capacitate mică, iar pentru anumite utilizări (adeziv), investiţii mai mari.
Chauvel, A. R., Courty, P. R., Maux, R. şi Petitpas, C., Hydr. Proc., **52**, nr. 9, sept. 1973, p. 179—184.

INGINERIE CHIMICĂ

Reducerea costurilor prin injecţie de metanol. Este descrisă experienţa industrială în folosirea metanolului, în loc de glicol, pentru prevenirea formării de hidraţi într-o instalaţie de răcire cu absorbţie a gazelor naturale. Iniţial, se injecta o soluţie de 80% glicol în intrările schimbătoarelor de căldură gaz-gaz şi în răcitorul cu propan. Înlocuindu-se glicolul cu metanol, s-au obţinut următoarele rezultate: căderea de presiune în trenul de răcire reprezintă doar 50—70% faţă de folosirea glicolului; blocarea cu hidrat la creşterea bruscă a conţinutului de apă în gaze este împiedicată prin creşterea cantităţii de metanol; metanolul nerecuperat din faza apoasă poate fi extras cu apă din propan. Economiile (la puterea necesară, reducerea numărului de opriri pentru curăţire, ameliorarea performanţelor, investiţii) sînt sensibile, deşi costul pierderilor de metanol este mai mare. Utilizarea procedeului este limitată la instalaţii la care căderea de presiune este critică, iar temperatura de lucru sub —30°C.
Nelson, K. Hydr., Proc. **252**, nr. 9, sept. 1973, p. 161—163.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Compoziţia şi proprietăţile feritelor pe bază de litiu. S-au cercetat caracteristicile feritelor de litiu, sinterizate la temperaturi de 500—1200°C. S-a stabilit că la temperaturi de peste 1000°C feritele pierd oxigen, fenomen însoţit de formarea de magnetit. Creşterea temperaturii de sinteză are drept consecinţă o serie de abateri de la compoziţia stoichiometrică a feritelor şi este însoţită de creşterea parametrilor reţelei cristaline.
Sorina, L. L. şi Polisciuk, A. V., Ucr. Him. J., **39**, nr. 10, oct. 1973, p. 1 070—1 072.

Sinteza şi proprietăţile dielectrice ale La_2S_3. A fost pusă la punct tehnologia de obţinere a sulfurii de lantan din oxid de lantan, prin sulfurare cu H_2S. Studiul caracteristicilor dielectrice a La_2S_3 a arătat că aceasta prezintă două domenii de relaxare dielectrică de tip Debye. Au fost determinate caracteristicile de dielectric ale noului compus şi s-au trasat diagramele corespunzătoare.
Gubkin, A. N., Zaharov, A. K., Grizik, A. A. şi Ponomarev, N. M., Neorg. Materiali, **9**, nr. 9, sept. 1973, p. 1511—1515.

Obţinerea unor pelicule epitaxiale de CdTe din elemente în curent de hidrogen. Prin sinteză din elementele constituente în curent de hidrogen, s-au obţinut pelicule epitaxiale de CdTe pe diferite suporturi. Raportul dintre presiunile parţiale de vapori ale cadmiului şi telurului influenţează sensibil viteza de creştere a peliculei, fără a modifica caracterul distribuţiei termice ΔZ. Valoarea raportului pCd/pTe_2 variază sensibil cu scăderea temperaturii de depunere, faţă de valoarea iniţială. Suprasaturarea de-a lungul zonei de cristalizare este condiţionată de viteza de răcire a amestecului gazos.
Vaniukov, A. V., Erotov, I. I. şi Mikoliuk, E. A., Neorg. Materiali, **9**, sept. 1973, p. 1497—1502.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influenţa tratamentului termic asupra caracteristicilor negrului de fum obţinut prin procesul de ardere incompletă a gazului metan pînă la acetilenă. S-au studiat caracteristicile negrului de fum obţinut prin arderea incompletă a gazului metan pînă la acetilenă la temperaturi cuprinse între 900 şi 2800°C. S-a constatat că negrul de fum, obţinut în aceste condiţii, prezintă o scădere a conţinutului de substanţe volatile de la 9,7 pînă la 1,2%, iar a cenuşii de la 0,7 pînă la 0,05. Concomitent, se constată o creştere a conţinutului de carbon de la 95 pînă la 99,4—100% şi a greutăţii volumetrice de la 167,5 pînă la 260—360 g/l.
Sewerynіak, M., Glawinski, J., şi Slonka, T., Przem. Chem., **52**, nr. 1, oct. 1973, p. 680—684.

Descrierea matematică a procesului de ardere a hidrogenului sulfurat. Prima fază în procesul de valorificare a H_2S în vederea obţinerii H_2SO_4 o constituie obţinerea SO_2, în urma arderii H_2S în amestec cu aerul atmosferic, într-un cuptor special, urmată de oxidarea suplimentară a amestecului gazos. În vederea optimizării tehnologiei arătate, s-au dedus ecuaţiile care descriu etapele succesive ale procesului şi s-a formulat modelul matematic al acestuia.
Goncearenko, G. K., Rîmkevici, T. N., Orlova, E. I. Samoilov, P. G. şi Tareva, Z. M., Izv. Vîşşih. Ucebn. Zavadenii Him. i Him. Tehnol. **16**, nr. 9, 1973, p. 1391—1394.

Modificarea clincherelor şi a cimenturilor hidratate sub influenţa adaosurilor de alcalii şi gips. S-a cercetat corelaţia dintre variaţiile caracteristicilor structurii fine a materialelor clincherizate sub influenţa unor adaosuri de alcalii şi gips, precum şi variaţiile caracteristicilor cimenturilor hidratate, obţinute din clincherele respective, în care s-au introdus aceleaşi adaosuri. Cercetările s-au efectuat cu ajutorul metodei roentgenografice. S-a stabilit că în cimenturile obţinute din clinchere alcaline predomină formarea de cristale mari, caracteristicile acestor cimenturi, prezentînd o înrăutăţire sensibilă după o perioadă de cîteva luni de la preparare.
Dubrov, G. D., Jdanova L. E. şi Liuţederski, V. A., Ucr. Him. J., **39**, nr. 9, sept. 1973, p. 899—902.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Cercetări asupra sistemului H_2O -CO_2-NH_3-$CO(NH_2)_2$ în domeniul 20—80°C. Studiul sistemului H_2O-CO_2-NH_3-$CO(NH_2)_2$ prezintă importanţă practică pentru tehnologia îngrăşămintelor pe bază de uree. S-au determinat presiunile parţiale de vapori în sistemul arătat la temperaturi de 25—70°C şi presiune totală între 20—80°C. Pe baza datelor obţinute, s-a determinat influenţa concentraţiei componentelor individuale ale sistemului şi a temperaturii asupra presiunilor de vapori în sistem şi s-au trasat diagramele corespunzătoare.
Szarawara, J. şi Buczek, Z., Przem. Chem., **52**, nr. 10, oct. 1973, p. 691—694.

Obţinerea azotatului de amoniu îmbogăţit cu microelemente din reziduuri industriale. În urma prelucrării hidrometalurgice a concentratelor de cobalt şi molibden, rezultă ape reziduale acide care pot servi la obţinerea azotatului de amoniu îngrăşămînt, cu conţinut de microelemente (Mo, Cu, Ni, Co). Pe baza unor experimentări, a fost elaborată schema tehnologică de valorificare a apelor reziduale acide, obţinîndu-se un produs finit cu caracteristici corespunzătoare pentru agricultură. Preţul de cost al NH_4NO_3 cu microelemente, rezultat din proces, este mai scăzut decît al azotatului de amoniu pur.
Mannanova, R. A., Abdullaeva, F. M. şi Nabiev, M. N., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 9, p. 1387—1390.

CHIMIE ORGANICĂ

Monoclorurarea n-dodecanului. Selectivitatea procesului de monoclorurare termică a parafinelor normale din seria C_{10}—C_{14} constituie un factor fundamental pentru alegerea condiţiilor tehnologice optime pentru realizarea procesului. Pe baza unor cercetări originale, a fost elaborată o metodă care permite determinarea vitezelor

consecutive ale reacţiilor de clorurare a parafinelor prezente în amestec. S-a stabilit, de asemenea, că randamentele de clorurare optime se ating la un raport de 0,25—0,30 moli Cl_2 la 1 mol parafină. Numărul optim de trepte ale reactoarelor în cascadă folosite pentru clorurare este de 3—4.

Kondalik, P. şi Pasek, J., Chem. Prum;, **23**, nr. 8, aug. 1973, p. 389—392.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Acroleină din propenă Prin utilizarea catalizatorului de oxidare al firmei Nippon Shokubai într-un proces Ugine-Kuhlmann s-a realizat un procedeu de oxidare al propenei la acroleină de mare eficienţă. Oxidarea decurge cu randament înalt, înlăturînd necesitatea reciclării propenei şi cu formare de cantităţi reduse de acid acrilic şi produse secundare. Procesul este foarte flexibil, permiţînd varierea capacităţii aceleiaşi instalaţii cu un factor de 4, după necesităţi. Randamentele sînt de 75—84%. Procedeul, este aplicat într-o uzină de 24.000 t în curs de extindere, la 50.000 t/an. Se arată utilizările acroleinei, în continuă creştere, mai ales pentru metionina necesară zootehniei.

School, G. E., Hydr. Proc, **52**, nr. 9, sept. 1973, p. 218—220.

Hidrogenarea selectivă a hidrocarburilor nesaturate. În articol este descrisă hidrogenarea selectivă a fracţiunilor C_3, C_4 şi a acetilenei în fracţiunea C_2. Hidrogenarea selectivă a acetilenelor din fracţiunea C_3, în scopul obţinerii unor randamente maxime în propenă, se face în fază lichidă. Fracţiunea lipsită de sulf şi lichefiată la 10—20°C, este hidrogenată peste catalizator 7751, răcirea făcîndu-se cu propenă lichidă. La 26,5—29°C şi 11,2—14,3 at, la încărcări de 12—35 kg/l s.h, bilanţul de propenă variază cu 0,4—3% la un consum de hidrogen de 80 Nm^3/h, 10 kWh/h şi 18000 kcal/h frig.

În mod asemănător se face hidrogenarea fracţiunii C_4. Îndepărtarea acetilenei din fracţiunile C_2 se face prin hidrogenare în fază de vapori pe catalizator 7746 la 30—150°C, cu viteze volumetrice 2500—3500 h^{-1}, conţinutul de acetilenă fiind redus de la 0,25—0,4% vol la sub 10 p.p.m. Pierderile de etilenă sînt de 1—2%.

Se dă schema tehnologică a procedeului.

Blume, H., Botz, R., Schubert, R., Bernhardt, D. Chem. Tech. (Berlin) **25**, nr. 10, oct. 1973, p. 604—608.

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ

Studiul activităţii superficiale a soluţiilor apoase ale acizilor alchilfosfonici şi ale sărurilor lor de sodiu la diferite temperaturi. S-au trasat izotermele la diferite temperaturi ale valorilor tensiunilor superficiale, rezultate în soluţiile apoase ale unor omologi ai acizilor alchilfosfonici, precum şi ale sărurilor neutre şi acide ale acestora. Acizii alchilfosfonici corespunzători, cu formula generală $RP(O)(OH)_2$, cu o lungime a radicalului R variind între C_5 şi C_{22}, s-au obţinut prin alchilarea fosforului roşu cu alcooli superiori, în prezenţă de iod. Atît acizii sintetizaţi, cît şi sărurile de sodiu ale acestora prezintă valoroase caracteristici de substanţe superficial active.

Jaroşenko, N. A., Demcenko, P. A., Feşcenko, N. G. şi Irodionova, A. F., Ucr. Him. J., **39**, nr. 9, sept. 1973., p. 895—899.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Un nou insecticid organofosforic — „Clorfenvinfos" Se descrie procedeul utilizat pentru sinteza preparatului denumit „Clorfenvinfos", compus organofosforic caracterizat printr-o deosebită eficienţă în combaterea gîndacului de Colorado. Sinteza preparatului se bazează pe reacţia dintre clorura de 2,4-diclorfenacilidenă şi trietilfosfor, realizată la temperaturi de 80°—120°C, timp de circa o oră. Randamentul reacţiei este de 95—97%. Clorfenvinfosul se prezintă sub formă de lichid galben, cu greutatea specifică de 1,528 g/cm^3 (la 15°C) şi cu punctul de fierbere de 170°C/0,5 mm Hg.

Sledzinski, B. şi Cieslak, L., Przem, Chem. **52**, nr. 9, sept. 1973, p. 625—629.

Fungicide organofosforice. Utilizarea compuşilor organofosforici în economie este în plină dezvoltare; în lucrare se prezintă rezultatele recente în domeniul combaterii ciupercilor parazite.

Sînt arătate speciile asupra cărora acţionează diverşi compuşi organofosforici din clasele acizilor fosforici şi fosfitici, fosfinelor şi sărurilor de fosfoniu, acizilor fosforului tetracoordonat şi sărurilor respective, precum şi a esterilor, amidelor acizilor fosforului.

Lucrarea are 263 de referinţe bibliografice.

Grapov, A. F. şi Melnikov, N. N. Usp. Him. **42**, nr. 9, sept. 1973 p. 1681—1697.

CHIMIE ANALITICĂ

Extracţia complecşilor niobiului cu violet de pirocatechină, în prezenţă de piridină şi acid tricloracetic. S-a cercetat, cu ajutorul metodei spectrofotometrice, formarea complecşilor niobiului pentavalent cu violet de pirocatechină (VP), în prezenţa unor adaosuri de piridină (Py) şi acid tricloracetic (ATA). S-a stabilit că în aceste condiţii are loc formarea unui complex, la un raport al substanţelor componente Nb:VP:Py:ATA de 2:1:1:3. Complexul se supune extracţiei cu izobutanol şi apoi se dozează fotocolorimetric.

Tananaiko, M. M., Vdovenko, O. P., şi Şevciuk, V. V., Ucr. Him, J., **39**, nr. 9, sept. 1973, p. 939—942.

Metoda rapidă pentru dozarea aldehidei salicilice cu ajutorul hidroxilaminei. A fost pusă la punct o metodă rapidă de dozare a aldehidei salicilice, bazată pe titrarea potenţiometrică directă a acesteia cu clorură de hidroxilamină. Reacţia de oximare a aldehidei salicilice decurge rapid şi practic cantitativ într-o soluţie apoasă de alcool etilic, datorită efectului catalitic al ionilor hidroxil. Se indică modul de lucru, care permite dozarea cantitativă a aldehidei salicilice, chiar în prezenţa acidului salicilic sau a altor compuşi organici.

Vulterin, J. şi Draha, Z., Chem, Prum., **23**, nr. 8, aug. 1973, p. 412—414.

Polarografia în medii organice. Polarografia în medii organice constituie un domeniu nou şi important, permiţînd determinări de substanţe solubile în dizolvant organic şi insolubile în apă, precum şi obţinerea de noi informaţii referitoare la procesele de electrod şi proprietăţile dizolvanţilor.

Este descrisă tehnica experimentală folosită şi sînt prezentate problemele principale ale polarografiei în medii organice; cauzele modificării comportării depolarizatorilor la trecerea din medii apoase în medii organice (modificarea viscozităţii şi a coeficientului de difuzie, a echilibrului acid-bază a solvataţiei, asociaţiei formării de complecşi, a structurii stratului electric secundar, particularităţile specifice ale comportării polarografice a depolarizatorilor anorganici şi organici.

Lucrarea are 42 de referinţe bibliografice

Jodanov, S. I. Usp. Him., **42**, nr. 9, sept. 1973, p. 1698—1707.

Determinarea flamfotometrică a hidrogenului fosforat în acetilenă. Este descrisă o tehnică de determinare flamfotometrică a hidrogenului fosforat în acetilenă, bazată pe măsurarea emisiei tipice în vizibil a flăcării acetilenă-aer conţinînd fosfor. Pentru intervalul 0,04—0,12% vol PH_3 se determină o dependenţă liniară a emisiei. Sensibilitatea şi reproductibilitatea sînt asemănătoare celor din tehnicile de cromatografie de gaz şi chimică; abaterea medie este de 0,002 vol. %. Determinarea poate fi făcută şi cu aparate simple — flamfotometre cu filtru.

Steindorf, W., Geserick, M. şi Ardelt, W., Chem. Tech, (Berlin), **25**, nr. 10, oct. 1973, p. 611—613.

REDACTOR ŞEF RUBRICĂ ING. NELIA MIHĂILĂ ✧ REDACTOR PRINCIPAL D. DRODTLOFF

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice. Redacţia: Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice; Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 200 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc. nr. 137/6784/1974

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133 — 135, Bucureşti

Index 4 4304

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele care se discută realizarea în cele mai bune condiții ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de Partid și de Stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă probleme care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice, care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrarea mineralelor sau de îmbunătățirea calității produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografie; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ ȘI DE PROIECTARE

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de proiectare sau de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Probleme de inginerie chimică, de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare.

d. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

e. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

f. Modelarea matematică în industria chimică

g. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

h. Poluarea atmosferei.

III. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI.

IV. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

V. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VI. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare, Revistei de Chimie, trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltarea a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini bătute la maşină (fără figuri). Materialele pentru rubrică „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi limpede; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita consideraţiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu şi concis posibil în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară şi univocă şi să se conformeze cît mai exact cu putinţă regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice [de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $C_6H_5COO_2$]; totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărului volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi.tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere **REVISTA DE CHIMIE Calea Plevnei, 139, telefon 49.22.60 Sect. 7 Bucureşti.**

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COLORANȚI, COSMETICE ȘI LACURI

BUCUREȘTI—ROMÂNIA

Bd. Ion Șulea nr. 246 ● Sector 4 ● Telefon 43.35.50
● Telex 011.448

REALIZEAZĂ

prin întreprinderile de specialitate

COLOROM — Codlea
SINTOFARM — București

- Coloranți acizi
- Coloranți cromatabili
- Coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice
- Coloranți cationici
- Coloranți direcți
- Coloranți reactivi
- Coloranți de sulf
- Coloranți de cadă
- Azonaftoli
- Pigmenți organici
- Coloranți de semilînă
- Induline — Nigrosine
- Coloranți anionici pentru piele

SINTEZA — Oradea
SOLVENTUL — Timișoara

PIGMENȚI ANORGANICI

— pentru industria de lacuri și vopsele, mase plastice, cerneluri poligrafice

INSECTICIDE
ORGANO-FOSFORICE

— pentru combaterea dăunătorilor din agricultură

PLASTIFIANȚI

— pentru industria de mase plastice, cauciuc sintetic și lacuri

SOLVENȚI ORGANICI

— pentru industria farmaceutică, lacuri și vopsele

REALIZEAZĂ

prin întreprinderile de specialitate

POLICOLOR — București ✦ AZUR — Timișoara ✦ SINTEZA — Oradea

LACURI ȘI VOPSELE pe bază de:

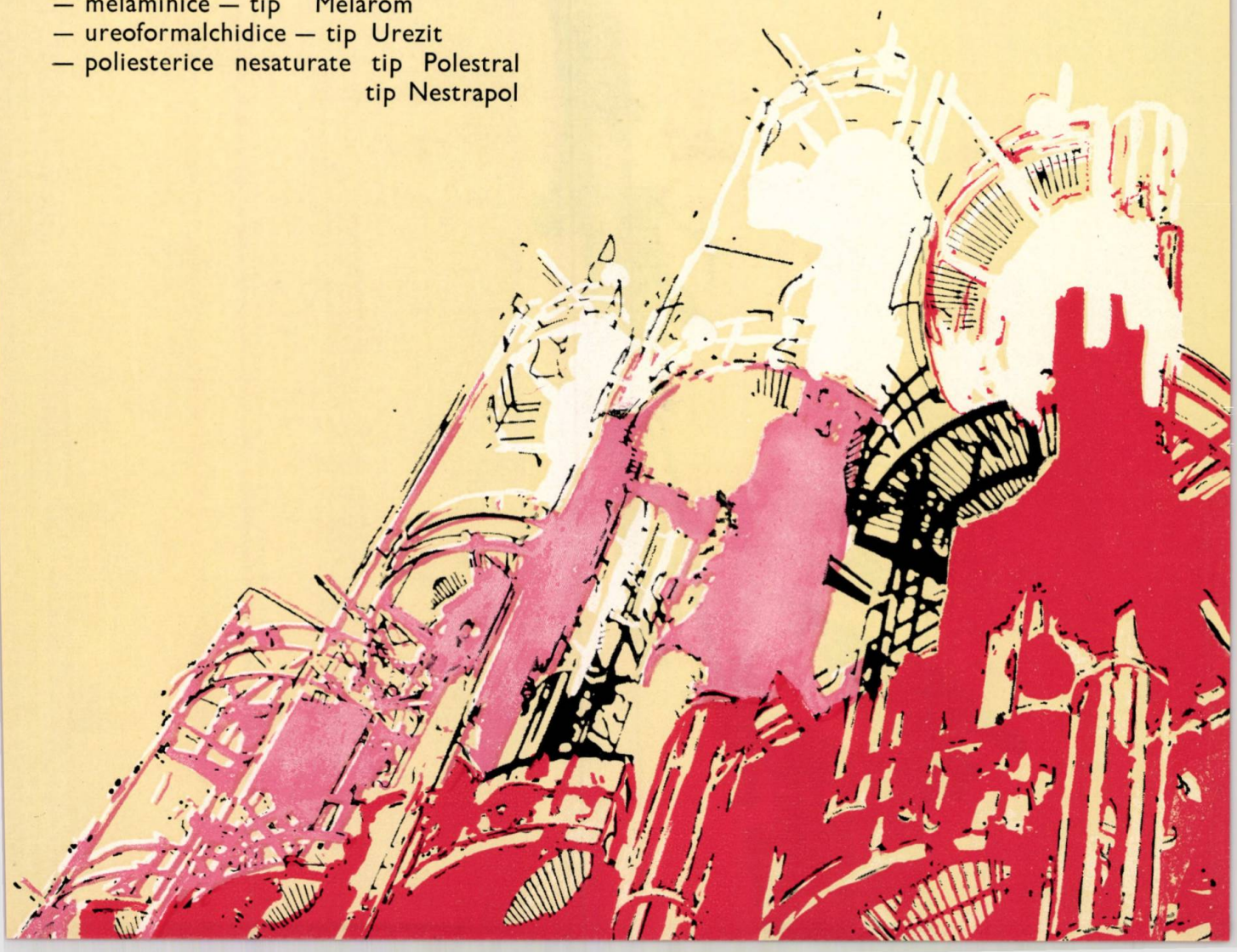
— uleiuri vegetale sicative
— rășini alchidice
— rășini alchidice vinilate
— rășini alchido-carbamidice
— rășini epoxidice
— rășini poliesterice nesaturate
— dispersii vinilice
— nitroceluloză

RĂȘINI SINTETICE

— alchidice — tip Romalchid
— alchidice vinilate — tip Romstiral
— melaminice — tip Melarom
— ureoformalchidice — tip Urezit
— poliesterice nesaturate tip Polestral
tip Nestrapol
— epoxidice — tip Dinox

CERNELURI POLIGRAFICE

— grase pentru tipar înalt și offset
— lichide pentru tipar adînc, helio și flexografice



Exportator

IMECO

INTREPRINDERE DE COMERȚ EXTERIOR
BUCUREȘTI—ROMÂNIA

Str. Sf. Gheorghe Nou nr. 19 ✧ Telefon:
12-01-72— Telex: 182

COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

PRODUCE:

PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu (carbid) • Acid sulfuric tip D • Hipoclorit de sodiu • Azot comprimat • Bicromat de sodiu • Sodă caustică soluție • Clorură de calciu calcinată • Alaun de amoniu • Sulfat de aluminiu • Policlorură de vinil tip E • Sulfat de sodiu anhidru • Sulfoaluminat de calciu • Oxid de zinc cal. I și II • Acid clorhidric • Oxigen comprimat • Sulfat de sodiu farmaceutic

PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianță: albe și colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Rasching
Cărămizi antiacide
Articole speciale

TÎRNĂVENI

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE

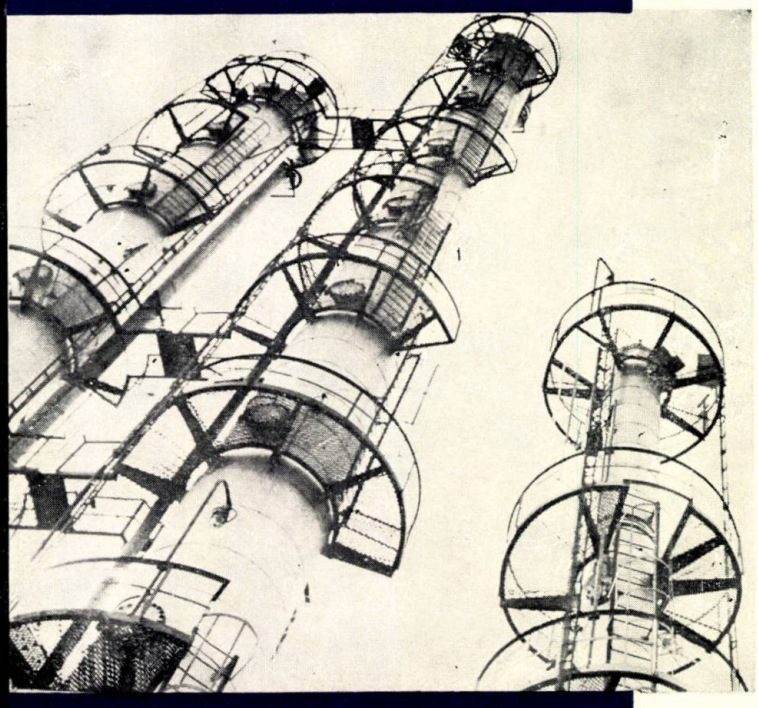
Combinatul chimic Rm. Vîlcea

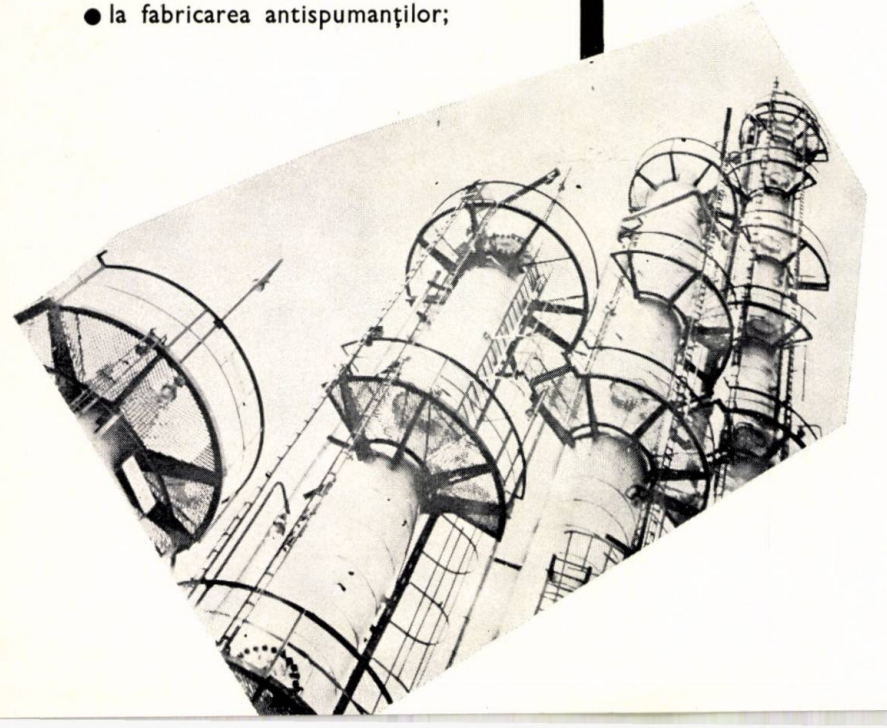
Produse de oxo—sinteză

n-Butanol
i-Butanol
Octanol (2-etilhexanol)
Aldehidă izobutirică

Produse organice de calitate superioară, cu largi întrebuinţări:

- în industria maselor plastice;
- în industria lacurilor, pe bază de nitroceluloză şi răşini alchidice;
- în industria plastifianţilor (dibutilftalat);
- ca solvent, la fabricarea pielii artificiale şi la extracţia uleiurilor, drogurilor şi parfumurilor;
- ca agent de extracţie la fabricarea antibioticelor, vitaminelor şi hormonilor;
- la fabricarea lubrifianţilor sintetici;
- la fabricarea agenţilor tensioactivi;
- la fabricarea antispumanţilor;





PRODUCĂTOR:

Centrala Industrială
de Produse Anorganice
Rîmnicu Vîlcea
Rm. Vîlcea—Jud. Vîlcea
Tel. 16.100 ✦ Telex: 018416

Solvenți organici

TETRACLORURĂ DE CARBON

- la fabricarea agenților frigorifici;
- în procese de extracții și curățire uscată;
- în procesul de obținere a staniului din reziduurile de cositorire.

PERCLORETILENĂ

- solvent de curățire și degresare a metalelor;
- agent de curățire în spălătorii chimice;
- solvent pentru lacuri și vopsele, grăsimi, uleiuri, gudroane, cauciuc.

DICLORETAN

- solvent pentru uleiuri și grăsimi;
- intermediar în industria chimică organică, în industria medicamentelor;
- solvent de degresare în fabricarea aparatelor optice.

EXPORTATOR

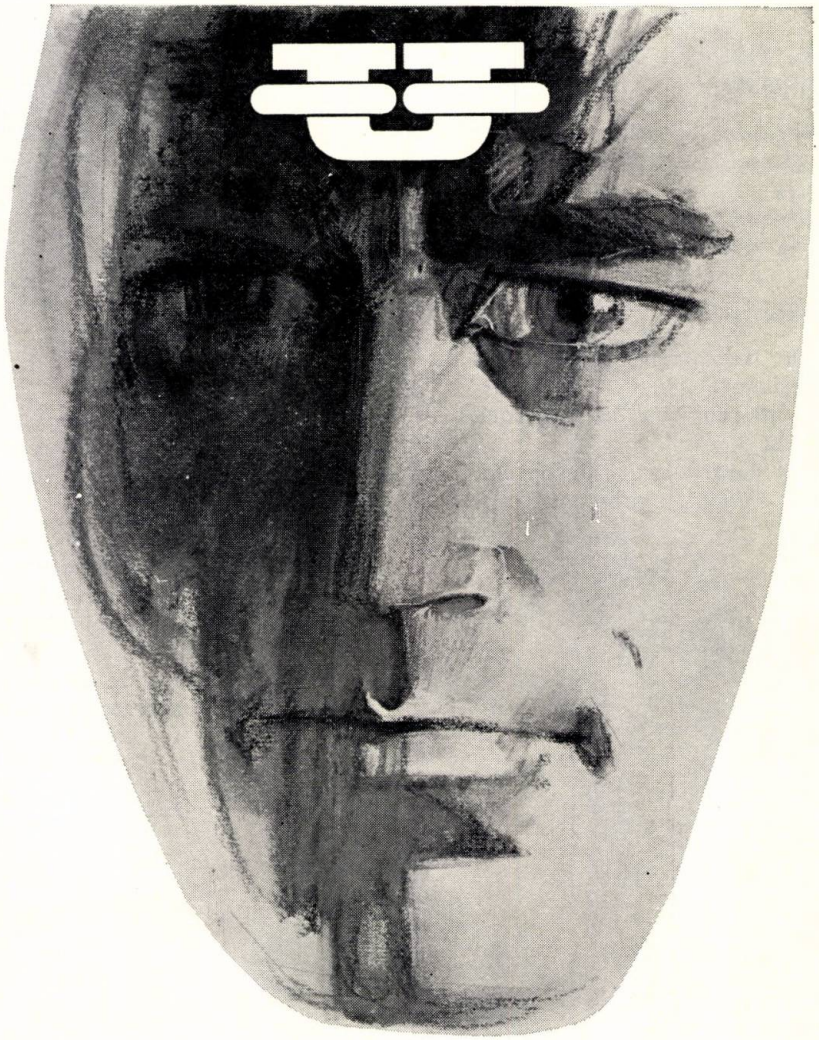
CHIMIMPORTEXPORT

BUCUREȘTI • ROMÂNIA

B-dul Republicii Nr. 10, Tel. 16.06.36

Telex 184—185

cînd este vorba de monomeri acrilici, gîndiţi-va la Ugilor !



UGILOR ÎN LUME :

AFRICA DE SUD - Carst & Walker Pty Ltd - 130 Commissioner Street, Johannesburg, P.O. Box 5500.
ANGLIA - Kingsley & Keith (Chemicals) Ltd - Suffolk House, George Street - Croydon, CR 9 3 QL.
ARGENTINA - Francolor S.R.L. - Libertad 1325, Buenos Aires.
AUSTRALIA - Brown & Dureau, Ltd - Dureau House, Kavanagh & Ireland Streets. South Melbourne, 3205 Vic., P.O. Box 24 - 38-44 Mountain Street Sydney, 2000 N.S.W., P.O. Box 3894.
AUSTRIA - Donau Chemie Aktiengesellschaft - Am Heumarkt 10 - 1030 Viena, B.P. 30.
BELGIA - Ets V. Marcoux - 4/10 rue du Dobbelenberg, 1130 Bruxelles.
BRAZILIA - Scanbras Industrial e Commercial S.A. - Rua Marquês de Itú, 70 - 10° Andar, Caixa Postal 8178 - Sao Paulo.
DANEMARCA - Kemitura A/S - Römersgade 3, Copenhaga K.
ELVETIA - Sugro A.G. - Sevogelstrasse 21, Basel CH 4002 - Basel Postfach.
FINLANDA - Oy Sokemia AB - Mannerheimintie 9 A, Helsinki 10.
GRECIA - E.G. Rigas S.A. - 32 Marni Street, Atena 102.
ISRAEL - Manfred Gottesmann - 22, Lilienblum Street, Tel-Aviv, P.O. Box 1252.
ITALIA - Ugine Kuhlmann Chimica SpA - Via Cadorna 34 - 20032 Cormano - Milano.
MEXIC - Cia Mexicana Francolor S.A. - Calle San Andres Atoto 100, Naucalpan de Juarez - Edo de Mexico - Mexico, Apartado 659.
NORVEGIA - Finn Alsing As - Dronningensgate 8, Oslo 1, P.O. Box 364.
NOUA ZELANDA - Brown & Dureau Ltd - 14 Heather Street, Parnell, Auckland 1, P.O. Box 2191.
OLANDA - Nefran-Chemie N.V. - Nijenburg 150, Buitenveldert, Amsterdam, P.O. Box 7917.
PORTUGALIA - A.F. Gouveia Lda - Avenida Infante Santo 52-1°, Lisabona, B.P. 3101.
REPUBLICA FEDERALA GERMANIA-Brenntag GmbH Reichsträsidentenstrasse 21/25-4330, Mülheim/Ruhr-Postf ch 010320
SPANIA - Ugimica SA - Torre de Madrid, Princesa 1 - Planta 10 n° 11, Madrid 8.
SUEDIA - Aktiebolaget Trebec - Floragatan 2, S 102 45, Stockholm 5, P.O. Box 5208.
TURCIA - Pabalk Ticaret Limited Sirketi - Mesrutiyet Caddesi n° 99/1 Tarhan Han-Istanbul, P.O. Box 149, Beyoglu.
U.S.A. - Intsel Corp. - 825 Third Avenue, New York 10022 N.Y.
VENEZUELA - Ugine Kuhlmann Quimica Venezolana S.A. - Apartado de Correos, 62463 Chacao - Caracas.
YUGOSLAVIA - Marcel Levecq - 18 rue Volney - 75002 Paris - France.

UGILOR

psycho 73253 N

Pentru a primi o documentaţie gratuită, faceţi o cruce în pătratul din dreptul produsului sau produselor din gama care vă interesează :

- ☐ ACRILONITRIL
- ☐ ACID CIANHIDRIC
- ☐ ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- ☐ METACRILAT DE METIL
- ☐ METACRILAT DE ETIL
- ☐ METACRILAT DE BUTIL
- ☐ METACRILAT DE IZOBUTIL
- ☐ METACRILAT DE HEXIL
- ☐ METACRILAT DE HEPTIL
- ☐ METACRILAT DE ETIL-2 HEXIL
- ☐ METACRILAT DE LAURIL
- ☐ METACRILAT DE STEARIL
- ☐ METACRILAT DE DIMETILAMINOETIL
- ☐ MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ☐ MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- ☐ DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ☐ ACID METACRILIC
- ☐ ACRILAT DE METIL
- ☐ ACRILAT DE ETIL
- ☐ ACRILAT DE BUTIL
- ☐ ACRILAT DE IZOBUTIL
- ☐ ACRILAT DE HEXIL
- ☐ ACRILAT DE HEPTIL
- ☐ ACRILAT DE ETIL-2 HEXIL
- ☐ ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ☐ ACID ACRILIC
- ☐ ACRILAMIDĂ
- ☐ ACETONITRIL

Întreprinderea : _____

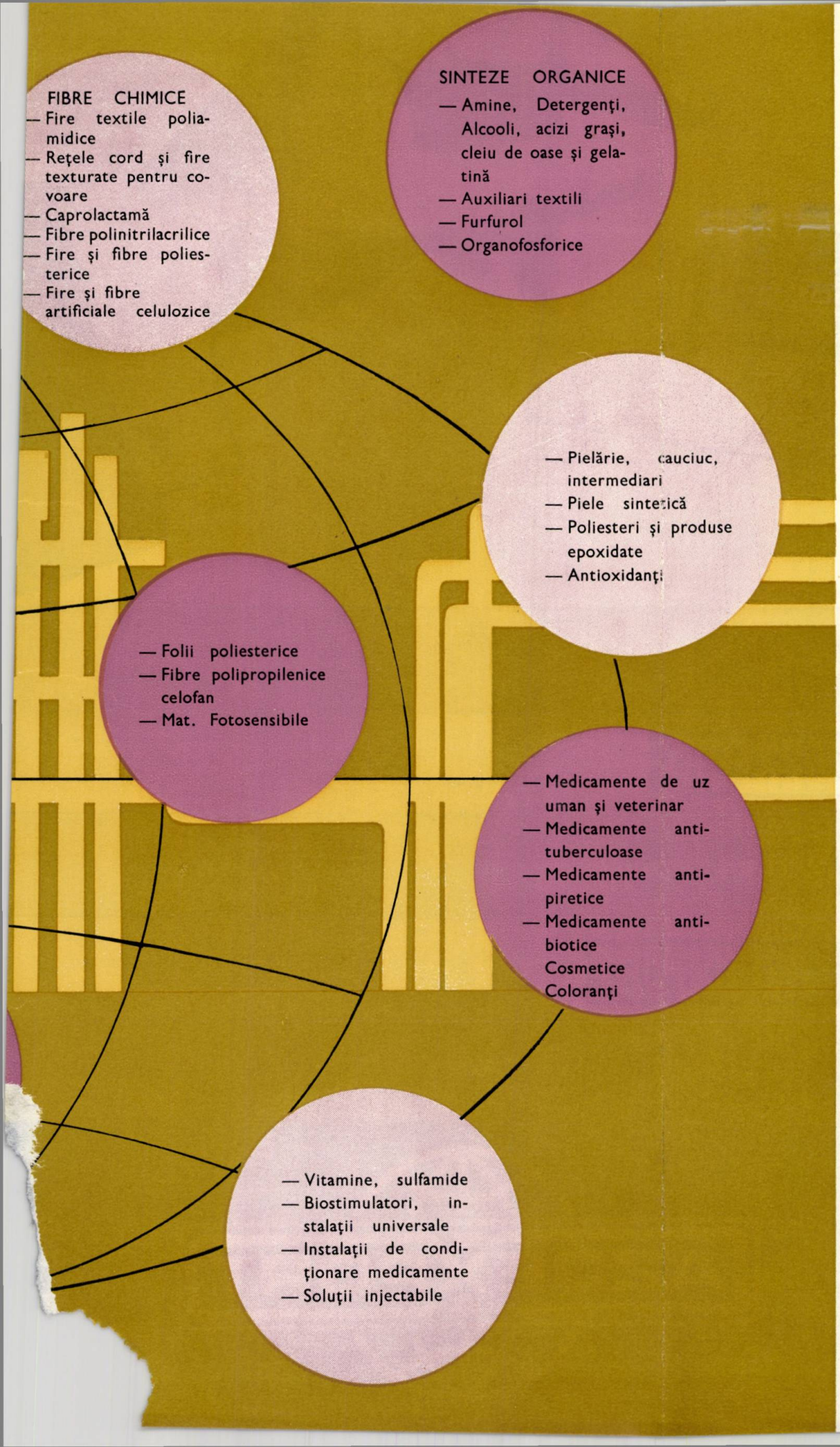
Numele : _____ N-ul _____ Oraşul _____

Strada _____

Telefon _____

Inapoiaţi acest bon, completat în regulă, agentului din ţara Dvs sau în lipsa acestuia, la adresa : Direction Commerciale Ugilor 5, rue du Général-Foy 75366 Paris - Cedex 08 - France Telefon 292.31.00.

PUBLICOM


FIBRE CHIMICE
— Fire textile poliamidice
— Reţele cord şi fire texturate pentru covoare
— Caprolactamă
— Fibre polinitrilacrilice
— Fire şi fibre poliesterice
— Fire şi fibre artificiale celulozice
SINTEZE ORGANICE
— Amine, Detergenţi, Alcooli, acizi graşi, cleiu de oase şi gelatină
— Auxiliari textili
— Furfurol
— Organofosforice
— Pielărie, cauciuc, intermediari
— Piele sintetică
— Poliesteri şi produse epoxidate
— Antioxidanţi
— Folii poliesterice
— Fibre polipropilenice
celofan
— Mat. Fotosensibile
— Medicamente de uz uman şi veterinar
— Medicamente antituberculoase
— Medicamente antipiretice
— Medicamente antibiotice
Cosmetice
Coloranţi
— Vitamine, sulfamide
— Biostimulatori, instalaţii universale
— Instalaţii de condiţionare medicamente
— Soluţii injectabile

AZOEXPORT Exportă toată gama îngrăşămintelor cu azot utilizate în prezent în agricultură.

AZOEXPORT Exportă tipuri variate şi moderne de îngrăşăminte şi amendamente pentru soluri acide şi alcaline (superfosfat, nitrocalcar, complexe etc.)

AZOEXPORT Exportă solvenţi de înaltă puritate, materiale de presare

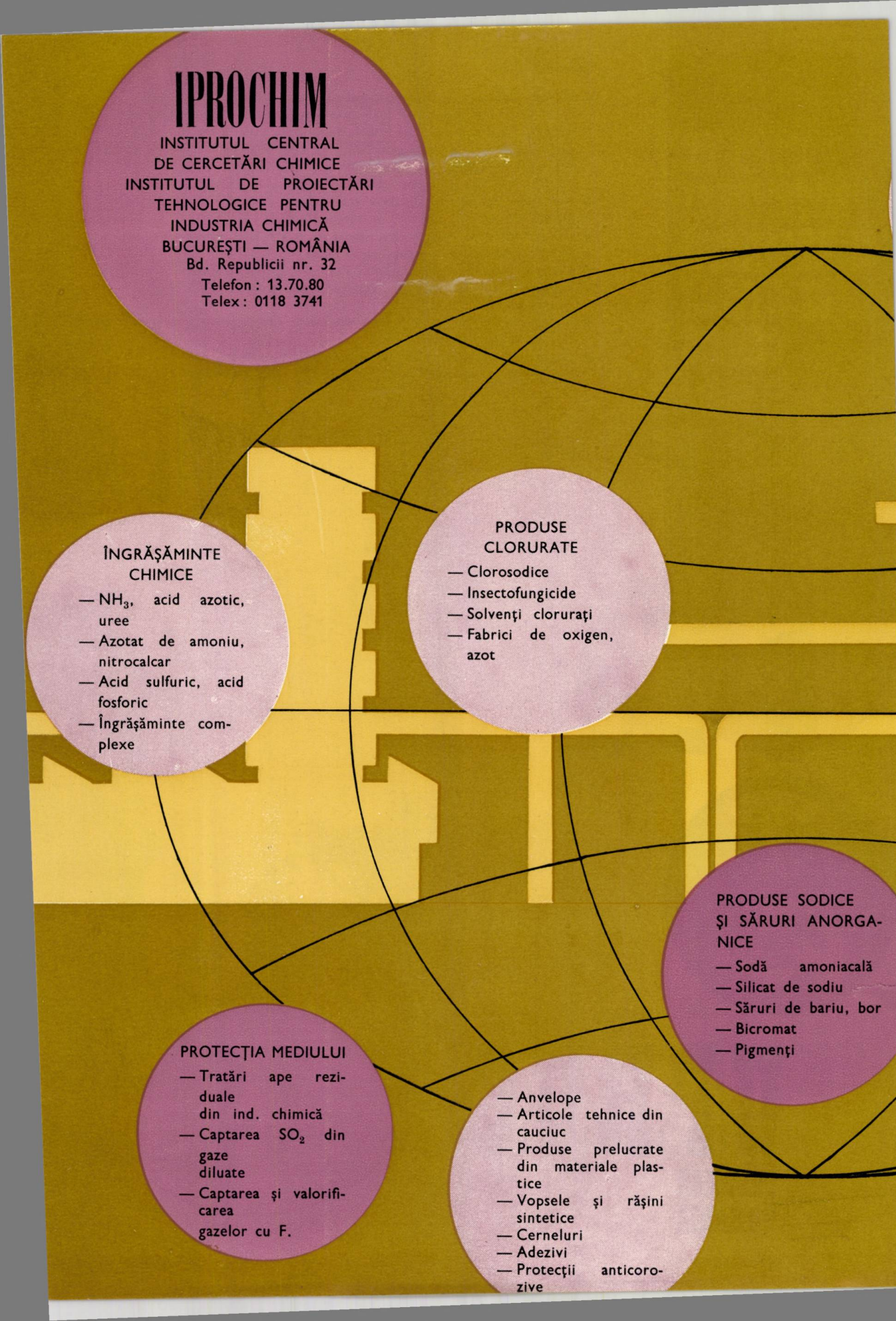
AZOEXPORT Exportă auxiliari pentru industria chimică de sinteză şi pentru industria de explozivi industriali.

AZOEXPORT Vă oferă la cerere detalii şi documentaţii tehnice.

AZOEXPORT

IPROCHIM

INSTITUTUL CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
INSTITUTUL DE PROIECTĂRI
TEHNOLOGICE PENTRU
INDUSTRIA CHIMICĂ
BUCUREŞTI — ROMÂNIA
Bd. Republicii nr. 32
Telefon: 13.70.80
Telex: 0118 3741



ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

— NH_3, acid azotic, uree
— Azotat de amoniu, nitrocalcar
— Acid sulfuric, acid fosforic
— Îngrăşăminte complexe

PRODUSE CLORURATE

— Clorosodice
— Insectofungicide
— Solvenţi cloruraţi
— Fabrici de oxigen, azot

PRODUSE SODICE ŞI SĂRURI ANORGANICE

— Sodă amoniacală
— Silicat de sodiu
— Săruri de bariu, bor
— Bicromat
— Pigmenţi

PROTECŢIA MEDIULUI

— Tratări ape reziduale din ind. chimică
— Captarea SO_2 din gaze diluate
— Captarea şi valorificarea gazelor cu F.

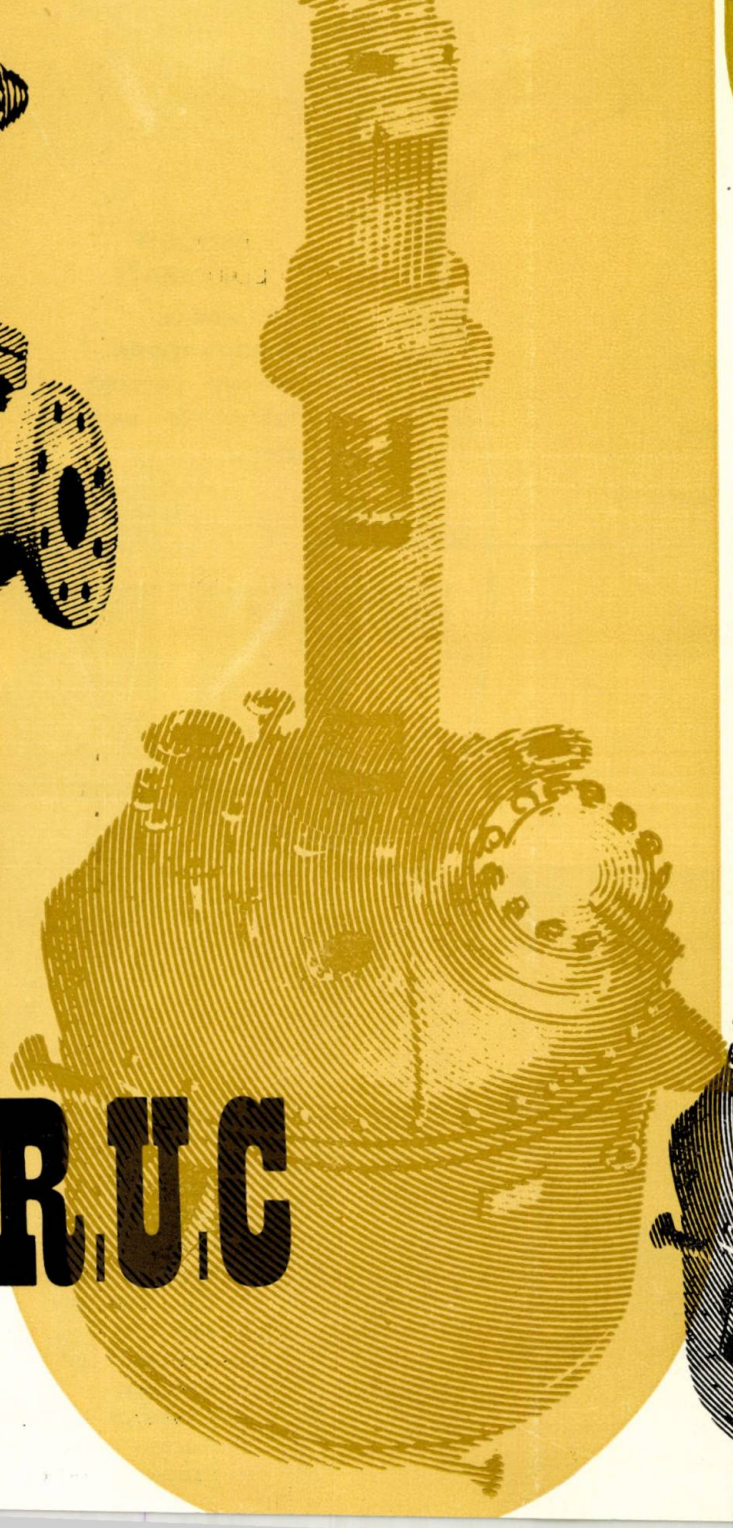
— Anvelope
— Articole tehnice din cauciuc
— Produse prelucrate din materiale plastice
— Vopsele şi răşini sintetice
— Cerneluri
— Adezivi
— Protecţii anticorozive

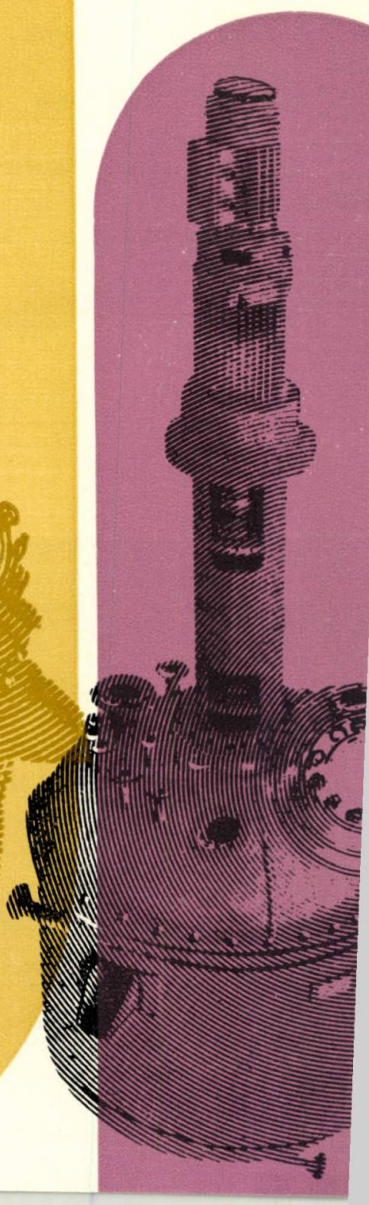
UZINA DE PROTOTIPURI ȘI REPARAȚII DE UTILAJ CHIMIC

PRODUCE:

- Utilaje chimice prototipuri, unicate și piese de schimb pentru tot felul de recipiente cu și fără presiune din oțel carbon, plumbuite omogen sau căptușite cu tablă de plumb, cauciucate sau ebonitate sau cu protecție anticorosivă din poliesteri armați cu fibră de sticlă, din oțel inoxidabil și anticorosiv de tipul Cr.Ni 188 și Cr.Ni.Mo 18/8/2, din oțel refractar sau din aluminiu și aliajele sale.
- Armături industriale din oțel inoxidabil și anticorosiv, robineți din plumb și oale de condens termodinamice.
- Utilaje chimice, recipiente, conducte și armături emailate antiacid.
- Pompe centrifugale rezistente la acizi.
- Utilaje și conducte cauciucate, valuri și calandri cauciucați, ebonitați, acoperiți cu PVC. sau valțuri din poliesteri pentru industria celulozei și hîrtiei.
- Utilaje conducte din poliesteri armați cu fibră de sticlă și acoperiți de protecție cu poliesteri.
- Capace presate din oțel carbon și oțel inoxidabil.

Produsele se execută și se livrează conform catalogului.





U.P.R.U.C

FĂGĂRAȘ
ROMÂNIA

STR. ILENI Nr. 1

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COLORANŢI, COSMETICE ŞI LACURI

BUCUREŞTI—ROMÂNIA
Bd. Ion Şulea nr. 246 — Sectorul 4 — Telefon: 43.35.80 — Telex: 011.448

Realizează prin întreprinderile specializate

ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE — Bucureşti ✦ FABRICA DE ANTIBIOTICE — Iaşi ✦ TERAPIA — Cluj ✦ BIOFARM — Bucureşti SINTOFARM — Bucureşti ✦ SINTEZA — Oradea

SUBSTANŢE FARMACEUTICE

- Alcaloizi din beladonă
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Anestezice
- Antiaterosclerotice
- Antibiotice de fermentaţie
- Antibiotice de semisinteză
- Antidiabetice
- Glicoside digitalice
- Sulfamide bacteriostatice
- Sulfamide diuretice
- Tranchilizante
- Tuberculostatice
- Vitamine

SPECIALITĂŢI FARMACEUTICE

- Antibiotice
- Sulfamide
- Tuberculostatice
- Fungicide
- Antitricomonazice
- Antidiabetice
- Hormoni antehipofizari şi tiroidieni
- Enzime
- Vitamine
- Hipocolesterolemiante
- Anorexice
- Terapie calcică şi antialergică
- Tonice, trofice, reconstituante
- Antiparkinsoniene
- Tranchilizante
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Parasimpaticolitice-spasmolitice
- Anestezice locale
- Antitusive
- Cardiotonice
- Antianemice
- Anticoagulante
- Diuretice
- Fermenţi digestivi
- Antiseptice intestinale
- Coleretice

MEDICAMENTE ORIGINALE ROMÂNEŞTI:

- Gerovital H_3 ^{R}
- Aslavital ^{R}
- E T O ^{R}
- Folcisteină U ^{R}
- Gastrofibran ^{R}
- Pelox
- Microcomprimate pentru antibiograme

Exportator: IMECO Întreprindere de Comerţ Exterior Bucureşti — România
Str. Sf. Gheorghe Nou nr. 19 Telefon: 12-01-72 — Telex: 182

UNIVERSITATEA DIN BUCUREŞTI

CATEDRA DE CHIMIE ANALITICĂ

PRODUCE PENTRU LABORATOARELE DE CHIMIE:

- Tampoane etalon

  $pH = 4,12$

  $pH = 9,18$

- Exactanale

  HCl 0,1 N

  H_2SO_2 0,1 N

  $H_2C_2O_4$ 9,1 N

  $K_2Cr_2O_7$ 0,1 N

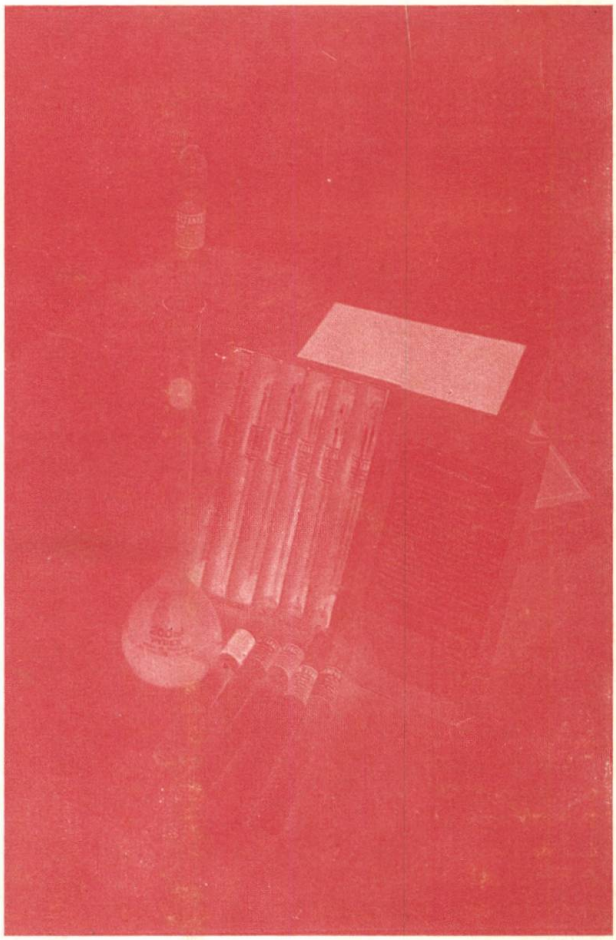
  $Na_2S_2O_3$ 0,1 N

- Aparate pentru perforat exactanale

Tampoanele etalon sînt verificate după metoda N.B.S. și constituie standarde pentru etalonarea *p*H-metrelor.

Exactanalele conțin în fiole soluții concentrate titrate sau substanțe etalon exact cîntărite, de înaltă puritate, pentru 500 cm^3 soluție cu $F = 1,0000$.

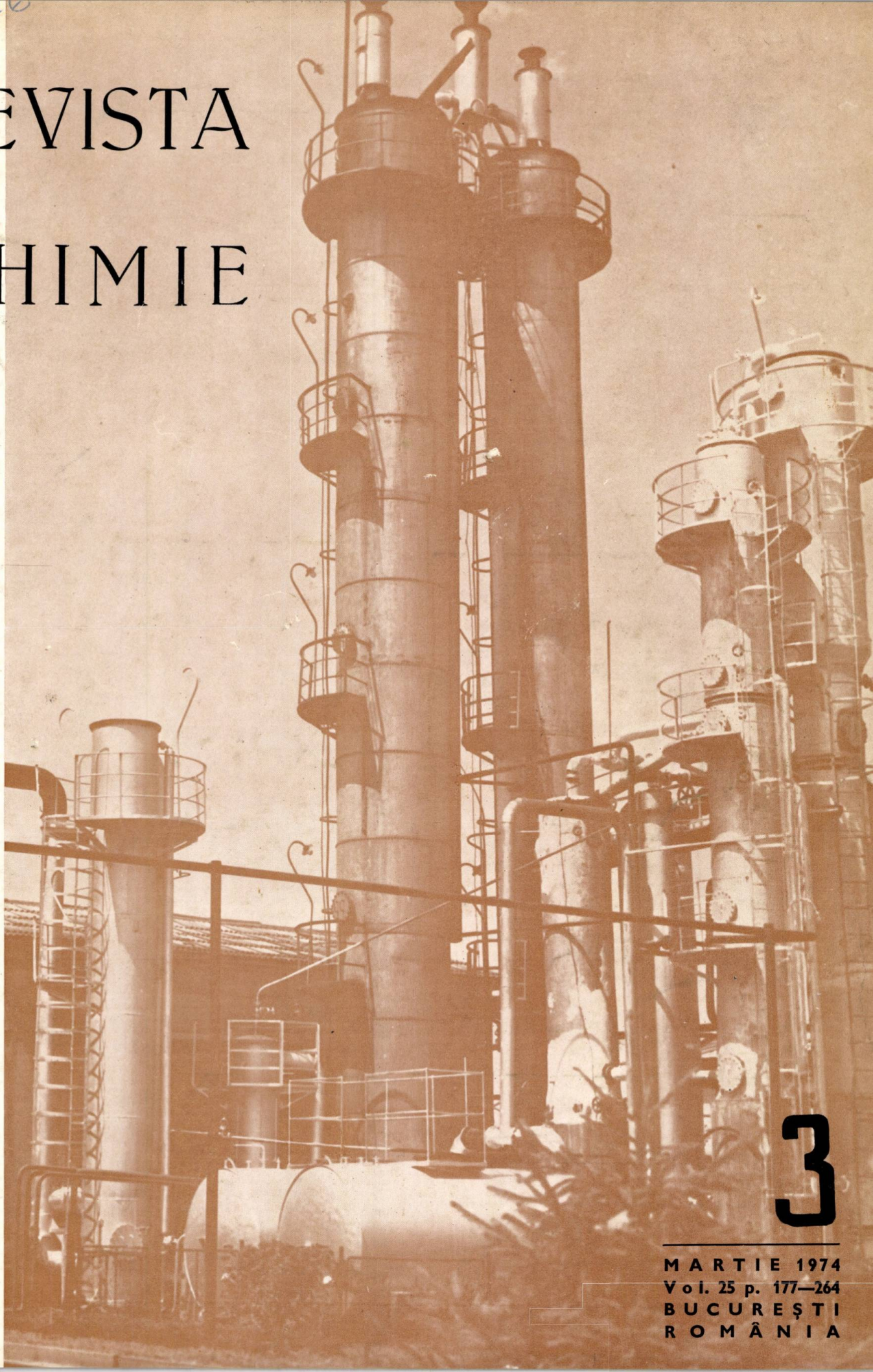
Aparatele pentru perforat exactanale sînt realizate din sticlă rezistentă și folosesc la trecerea cantitativă a conținutului fiolelor în balonul cotat.



COMENZI ȘI INFORMAȚII SUFLIMENTARE LA:

Catedra de chimie analitică,
Facultatea de chimie
Spl. Independenței 69, Sector 6,
București. Telefon 130960.

REVISTA DE CHIMIE



3

MARTIE 1974
Vol. 25 p. 177—264
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

CHIMIMPORTEXPORT

CHIMIMPORTEXPORT

BUCAREST - ROUMANIE

ENTREPRISE D'ÉTAT POUR LE COMMERCE EXTÉRIEUR EXPORT ET IMPORT DE PRODUITS CHIMIQUES

SUBSTANCES INORGANIQUES

SOUDE CAUSTIQUE (HYDROXIDE DE SODIUM)
SOUDE CALCINÉE (CARBONATE DE SOUDE) LÉGÈRE ET DENSE
BICARBONATE DE SODIUM (PHARMACEUTIQUE ET ALIMENTAIRE)
SILICATE DE SODIUM
SULFATE D'ALUMINIUM
CARBURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
CHLORE LIQUIDE
ACIDE CHLORHYDRIQUE
CHLORURE D'ALUMINIUM (ANHYDRE)
CARBONATE DE MAGNÉSIUM (LÉGER)

INTERMEDIAIRES ET SOLVANTS ORGANIQUES

ACÉTONE
ACRYLONITRILE
PHÉNOL
ACÉTONITRILE
TRICHLOROÉTHYLÈNE
PERCHLORÉTHYLÈNE (TETRACHLORO-ÉTHYLÈNE)
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
ISOBUTANOL (ALCOOL ISOBUTYLIQUE)
OCTANOL (2-ÉTHYL-HEXANOL)
ALCOOLS GRAS SYNTHÉTIQUES, FRACTIONS: C_7-C_9, $C_{12}-C_{14}$ ET $C_{15}-C_{18}$
ANHYDRIDE MALÉIQUE

ALCOYLEAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
MONOISOPROPYLAMINE

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUE

MATIÉRES PLASTIQUES ET RÉSINES SYNTHÉTIQUES

Chlorure de polyvinyle poudre (types de suspension et d'emulsion)
Polyéthlyène — types de haute et de basse pression
Copolymères ethylène-acétate de vinile
Polystyrène standard et antichoc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE, TYPE BUTADIÈNE STYRENIQUE

CAROM® 1500 (SBR 1500) CAROM® 1502 (SBR 1502) CAROM® 1712 (SBR 1712)

NOIR DE CARBONE

CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300® (SRF 1)
REBONEX® H (HAF)
REBONEX® HS (HAF HS)
REBONEX® I (ISAF)
REBONEX® IH (ISAF HS)

PRODUITS ANTIPARASITAIRES

Dichlorodiphényltrichloroéthane technique (pour formuler des insecticides)
Hexachlorocyclohexane technique (pour formuler des insecticides)
Fongicide à base de chlorure d'éthylmercure (pour le traitement des semences)
Herbicide à base de dichloro-2,4-phenoxyacétate de sodium

ADDITIFS BIOSTIMULATEUR POUR LA NOURRITURE DES ANIMAUX

Chlorure de choline — 70% solution aqueuse

CHIMIMPORTEXPORT
BUCAREST—ROUMANIE
10, Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone 16 06 36
Télex 011184 et 011185
Telegrames
CHIMIMPORTEXPORT

Nr. 3
MARTIE
VOL. 25
1 9 7 4

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

* * * 177—178 Evenimente academice — 1974

A. Ț. BADEV, D. I. DIMITROV și V. Z. ANGHELOV 179—182 Oxidarea cu aerul a α -metilstirenului în fază lichidă, în prezența promotorilor de bor

B. ALEXIC 183—187 Cercetări privind rezistența mecanică a catalizatorilor

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA și I. SOLACOLU 189—196 Conversia directă a energiei chimice a gazului natural în energie electrică

C. CALISTRU, I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, AL. SZEP și GH. LIȚĂ 197—200 Modelarea procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf. I. Stabilirea modelelor macrocinetice și matematice

S. ZUCA, A. TUTELEA, D. GĂGESCU, M. OLTEANU și R. BORCAN 201—205 Proprietățile fizico-chimice ale electrolitului utilizat la obținerea electrolitică a aluminiului

L. BADEA 207—212 Contribuții la optimizarea bilanțurilor de materiale ale sistemelor chimice complexe. I. Stabilirea modelului matematic general

V. PAMFIL 213—216 Sinteza schemelor de distilare

V. V. JINESCU și M. PĂUNESCU 217—227 Calculul mașinilor și aparatelor industriei chimice care funcționează la temperaturi ridicate sau la temperaturi coborîte. I

GH. VĂSARU, I. COVACI și P. GHEȚE 228—231 Îmbogățirea ^{13}C prin termodifuzie. Caracteristicile cascadei de separare

I. ATANASIU, T. BADEA și F. BADEA 232—238 Influența anionilor CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- și ClO_3^- asupra comportării la coroziune și pasivizare a oțelului inoxidabil 18/10 în soluții 1N H_2SO_4

CHIMIE ANALITICĂ

GR. POPA, V. DUMITRESCU și P. TOMA 239—240 Separarea și determinarea Mo dintr-un aliaj feromolibden

TH. PETRUC, C. MANOLIU, D. GOIDEA, L. POPESCU și E. BULAC 241—242 Separarea vanadiului în vederea recuperării catalizatorilor folosiți în tehnologia acidului adipic

H. POPESCU 242—244 Cercetări asupra uleiului volatil din frunzele de nuc, *Juglans regia* L. IV.

M. OPREA și A. POGOREVICI 244—246 Determinarea gaz-cromatografică a conținutului în etilenglicol, dimetil-tereftalat, dimetil izoftalat și dimetiladipat din capolimerii polietilentereftalat-izoftalat și polietilentereftalatadipat

M. FĂTU 247—248 Metodă volumetrică rapidă de dozare a ionului azotic (NO_3^-).

GH. BALICA și A. VĂRZARU 249—250 Noi aplicații analitice a unor derivați ai 8-hidroxinolinei (oxinei). III

CRONICĂ
188, 196, 206

PROGRESE ÎN CHIMIE
251

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
254

DOCUMENTARE
260

RECENZII
212, 231

CONTENTS

* * *

Academic Events — 1974..... 177

A. T. BADEV, D. I. DIMITROV, V. Z. ANGHELOV

The air-Oxidation of α-Methylstyrene in Liquid Phase in the Presence of Boron Promoters 179

B. ALEXIC

Research Concerning the Mechanical Resistance of Catalysts..... 183

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

Direct Conversion of the Chemical Energy of Natural Gas into Electrical Energy 189

C. CALISTRU, I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, A. SZEP, GH. LIȚĂ

The Modelling of the Obtention Process of Sodium Thiosulphate from Sulphite and Sulphur. I. Establishing the Macrokinetic and Mathematical Models 197

S. ZUCA, A. TUTELEA, D. GĂGESCU, M. OLTEANU, R. BORCAN

The Physical and Chemical Properties of the Electrolyte Used in the Electrolytical Obtention of Aluminium 201

L. BADEA

Contribution to the Optimizing of the Material Balances of Complex Chemical Systems. I. Establishing the General Mathematical Model 207

V. PAMFIL

The Synthesis of Distillation Schemes 213

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU

The Calculus of the Machines and Apparatus of the Chemical Industry Working at High or Low Temperatures. I. 217

GH. VĂSARU, I. COVACI, P. GHEȚE

Enriching ^{13}C by Thermodiffusion. The Characteristics of the Separation Cascade 228

I. ATANASIU, T. BADEA, F. BADEA

The Influence of the Anions CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- and ClO_3^- on the Behaviour to Corrosion and Passivating of the Stainless Steel 18/10 in 1 N H_2SO_4 Solutions 232

A. T. Badev, D. I. Dimitrov, V. Z. Anghelov: **The air-Oxidation of α-Methylstyrene in Liquid Phase in the Presence of Boron Promoters**

The oxidation in liquid phase of α-methylstyrene with air in the presence of tri-n-propylborate in proportion of 5% (weight) as against the boric acid has been studied.
The experimental conditions were: temperature: 70—120°C, volumic speed of the oxidant: 300—700 l/kg.h and time: 1—6 hours.
The experimental conditions were: temperature: 70—120°C, volumic speed of the oxidant: 300—700 l/kgh and time: 1—6 hours.
The information obtained processed by regression analysis have shown the dependence of the formation of oxides and alcohols (mg KOH/g) on temperature and time.
On the basis of the curves resulting from the calculus, the optimum conditions for the oxidation process have been chosen, namely: temperature: 95—105/C, air flow: 600 l/kg.h and time 4—5 hours. In these conditions, the sum of oxigen and hydroxyl indexes is 167—182 mg KOH/g at 88% selectivity.
The variation in the average speed of the formation of hydroxyl compounds within one hour from air introduction has been studied.
The most probable scheme for the development of the process in the presence of boric ester has been suggested.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 179
D.C. 547.538.141:542.943

B. Alexic: **Research concerning the Mechanical Resistance of Catalysts.**

For studying the mechanical resistance of the catalysts, several methods have been used, namely: the static and the dynamic ones as well as the measurement of the mechanical resistance under reaction conditions.
The advantages and disadvantages of the methods used have been examined. Different catalyst samples for the conversion of natural gas with water vapours, the conversion of carbon oxide and the synthesis of methanol have been studied.
The results obtained have been correlated by different methods.
For a correct estimation of the mechanical resistance of the catalysts in the process it resulted that it was necessary to study the mechanical resistance in reaction conditions.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 183
D.C. 66.097.3:001.891

M. Mavrodin-Tărăbîc, I. Onaca, I. Solacolu: **Direct Conversion of the Chemical Energy of Natural Gas into Electrical Energy.**

The problem of the direct conversion of the chemical energy of natural gas into electrical energy is presented. The description is given of the main types of piles with fuel which can consume directly the natural gas or mixtures with different contents of hydrogen, oxide and carbon dioxide and water vapours resulting from the catalytical reforming or from the partial oxidation of natural gas.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 189
D.C. 662.69:621.311

C. Calistru, I. Balasanian, I. Grigoriu, Al. Szep, Gh. Liță: **The Modelling of Obtention Process of Sodium Thiosulphate from Sulphite and Sulphur. I. Establishing the Macrokinetic and Mathematical Models.**

By using the heterogenous model of the granule there has been carried out the macrokinetic and mathematical modelling of the obtention process of sodium thiosulphate from sulphite and sulphur.
On the basis of these models, the differential and integral equations of the mathematical models have been obtained. Finally, the integrated equation has been established for the combined macrokinetic model.

Rev. Chim., **25**, 1974, nr. 3, p. 197
D.C. 661.833.544.001.57

S. Zuca, A. Tutulea, D. Găgescu, M. Olteanu, R. Borcan: **The Physical and Chemical Properties of the Electrolyte Used in the Electrolytical Obtention of Aluminium.**

The volatility, the electrical conductivity, the density and viscosity as a function of the composition of aluminium bath electrolyte have been studied in order to establish the optimum concentrations of the different constituents. It has been started from the basic electrolyte, the $AlF_6Na_3 + Al_2O_3$ types and the influence of the cryolitic rates and of different electrolyte ($CaF_2 + LiF$) additions on the mentioned properties was followed. There have been established as being optimum the acid electrolytes (R.C. = 2.7) in which the LiF additions favorability influence the physical and mechanical parameters with the exception of volatility whereas CaF_2 exerts a negative influence. The presence of the two oxides studied (Fe_2O_3 and SiO_2) also exert an unfavouravle influence on the properties of the electrolyte and participate in the same time to change reactions leading to the impurification of metallic aluminium.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 201
D.C. 669.713.7

L. Badea: **Contribution to the Optimizing of the Material Balances of Complex Chemical Systems. I. Establishing the General Mathematical Model.**

The paper presents the way of establishing a general mathematical model for determining the optimum material balance of a complex chemical system, simultaneously with the optimizing of its structure. A chemical system consisting of subsystems (stages) in whichn' components participate has been considered. Each subsystem can be fed with a sum of components, which can be fresh raw materials or products resulting from whatever subsystem. From each subsystem there can result finished products, intermediate products which feed the other subsystems, recycled products and products serving to secondary processes. The restrictions of the mathematical model correspond to the balance equations obtained by the consecutive application of the recycling theory to each subsystem. The efficiency function has been established on the basis of the principle of maximizing the function which represents the sum of the benefits corresponding to the products resulted and to those feeding the respective subsystems. The mathematical model presented can be solved by linear programming.

Rev. de Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 207
D.C. 66.012.2:681.3—52

V. Pamfil: **The Synthesis of Distillation Schemes.**

The paper envisages the solution of the synthesis of optimum distillation schemes by introducing the concept of relative costs.
The optimum variant of the distillation scheme is obtained by dynamic programming, the optimizing criterion being the total minimum cost.
For establishing the relative costs of separation stages (columns) some heuristic rules are suggested.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 213
D.C. 66.048

ANALYTICAL CHEMISTRY

GR. POPA, V. DUMITRESCU, P. TOMA

The Separation and Determination of Mo in a Ferromolybdenum Alloy 239

TH. PETRUC, C. MANOLIU, D. GOIDEA, L. POPESCU, E. BULAC

Vanadium Separation in Order to Recover the Catalysts Used in the Adipic Acid Technology 241

H. POPESCU

Research concerning the Volatile Oil in Walnut-Tree (Juglans regia L.) Leaves, IV. 242

M. OPREA, A. POGOREVICI

The Gas-Chromatographic Determination of Ethyleneglycol, Dimethyl-Terephtalate, Dimethyl Isophtalate and Dimethyl-Adipate in the Copolymers Polyethylene-terephtalate-Isophtalate and Polyethylene-neterephtalateadipate 244

M. FĂTU

A Rapid Volumetric Determination Method of Azotic Ion (NO_3) 247

GH. BALICA, A. VĂRZARU

New Analitical Uues of Several Derivates of Hidroxinolin (Oxin) III. 249

* * *

Академические события–1974 177

А. Т. БАДЕВ, Д. И. ДИМИТРОВ, В. З. АНГЕЛОВ

Окисление воздухом α-метилстирола в жидкой фазе в присутствие борных инициаторов 179

Б. АЛЕКСИК

Исследования по механическому сопротивлению катализаторов 183

М. МАВРОДИН-ТАРЭБЫК, И. ОНАКЭ, И. СОЛАКОЛУ

Прямая конверсия химической энергии природного газа в электрическую энергию 189

К. КАЛИСТРУ, И. БАЛАСАНИАН, И. ГРИГОРИУ, Ал. СШЕП, Г. ЛИЦЭ

Моделирование процесса получения тиосульфата натрия из сульфита и серы. I. Установление макрокинетических и математических моделей 197

V. V. Jinescu, M. Păunescu: **The Calculus of the Machines and Apparatus of the Chemical Industry Working at High or Low Temperatures. I.**

The decisive factors in the designing and conctruction of the machines and apparatus used in the chemical industry are examined. Relations and diagrams for the calculus in stationary working regime of the cylindrical and sphaerical bodies with thin and thick wall are presented. The effect of the action of temperature, pressure and time (creep) on the dimensioning is examined. Some suggestive calculus examples are given.

Rev. Chim., **25**, 1974, nr. 3, p. 217
D.C. 66-977:621.001.24

I. Atanasiu, T. Badea, F. Badea: **The Influence of the Anions CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- and ClO_3^- on the Bahaviour to Corrosion and Passivating of the Stainless Steel 18/10 in 1 N H_2SO_4**

The study of the influence of the oxidating anions CrO_4^{2-}, 10_3^- BrO_3^- and ClO_3^- on the electrochemical behaviour of OL inox 18/10 in 1 N H_2SO_4 solution was based on the following aspects: *a)* the behaviour to anodic polarization in potentiostatic conditions of OL inox 18/10 in 1 N H_2SO_4 solution in the presence and the absence of oxidating anions; *b)* the reduction kinetics of the oxidating anions in 1 N H_2SO_4 solution on glossy Pt electrodes; *c)* the variation in the stationary potential of OL inox 18/10 in 1 N H_2SO_4 solution as a function of time and concentration of the oxidating anion. The P passivity index and the Z inhibition degree have been calculated. According to the experimental results, the passivating properties of the four anions studied increase in the order CrO_3^-, BrO_3^-, $1O_3^-$ ClO_3^-

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 332
D.C. 620.193:669.14.018.8

Gr. Popa, V. Dumitrescu, P. Toma: **The Separation and Determination of Mo in a Ferromolybdenum Alloy**

The paper contains a study of the separation of Mo (VI) and Fe (III) by the technique of ionic exchange chromatography on a cation exchanging resin Vionit CS-3.
The separation is achieved by compounding to pH = 2 of Fe (III) and Mo (VI) with sulphosalicilic acid. By using this separation, one determines spectrophotometrically the Fe (III) whith an error of 0.9% and Mo (VI) with an error of 1.3% in a ferromolybdenum alloy.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 239
D.C. 543.544:546.776

H. Popescu: **Research concerning the Volatile Oil in Walnut-Tree (Juglans regia L.) Leaves. IV.**

The physical and chemical constants of a volatile oil obtained by distillation with water vapours from fresh walnut *(Juglans regia* L) leaves have been determined as follows: $d_{20} = 0.88844$, D = — 5°24', $n_D^{20} = 1.48697$, i. acid. = 2.4, i. ester. = 8.8.

By thin-layer chromatography with silicagel G as stationary phase, toluene-ethyl acetate 4:1 as mobile phase and vaniline as identification reaction, as well as by chromatography in gaseous phase there have been determined new terpenic components of the volatile oil such as: bornil acetate, borneol, carvone, p-cimen and linalool.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 242
D.C. 001.891:665,3

СОДЕРЖАНИЕ

А. Т. Бадев, Д. И. Димитров, В. З. Ангелов: **Окисления воздухом α-метилстирола в жидкоифазе в присутствие борных инициаторов**

Исследовано жидкофазное окисление α-метилстирола воздухом в присутствии три-н-пропилбората в количестве 5 весовых % в отношении борной кислоты. Условия проведения исследо вании следующие: температура 70—120 °С, объемная скорость окислителя 300—700 л/кг. час и время 1—6 часа. Из полученной информации, при обработке путем регресионного анализа выведена зависимость наклопления окисей и спиртов (мгКОН) г. как функция температуры и времени.
На основе вычисленных кривых одинакового уровня были выбраны оптимальные условия проведения окислительного процесса: температура 95—105 °С, дебит воздуха 600 л/кг. час и время 4—5 часа. В этих условиях сумма окисного и гидроксильного числа 167—182 мгКОН/г при условной селективности 88%.
Исследовано изменение средней скорости накопления кислородосодержащих соединений в первый час с начала продувки.
Предложенно самая вероятная схема для протекания окислительного процесса в присутствии борного эстера.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 179
Д. К. 547.538.141:542.943

Б. Алексик: **Исследования по механическому сопротивлению катализаторов**

Для изучения механического сопротивления катализаторов применялись несколько методов, а именно: статический, динамический и измерение механического сопротивления в реакционных условиях. Обсуждали преимущества и недостатки применяемых методов. Исследовали различные образцы катализаторов для конверсии природного газа водяным паром, конверсию окиси углерода и синтез метанола. Полученные результаты коррелировали различными методами. Для правильной оценки механического сопротивления катализаторов в процессе выявили что необходимо исследование механического сопротивления в реакционных условиях.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 183
Д.К. 66.097.3:001.891

М. Мавродин-Тэрэбык, И. Онакэ, И. Солаколу: **Прямая конверсия химической энергии природного газа в электрическую энергию**

Приводится вопрос прямой конверсии химической энергии природного газа в электрическую энергию. Описаны основные типы батарей с горючим, которые могут потреблять непосредственно природный гза или смеси с различным содержанием водорода, окись и двуокись углерода и водный пар, который получают от реформинга или от частичного окисления природного газа.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 189
Д. К. 662.69:621.311

С. ЗУКА, А. ТУТЕЛЯ, Д. ГЭДЖЕСКУ, М. ОЛТЯНУ, Р. БОРКАН

Физико-химические свойства электролита применяемого для электролитического получения алюминия. 201

Л. БАДЯ

К вопросу оптимизации баланса материалов комплексных химических систем I. Установление общей математической модели 207

В. ПАМФИЛ

Синтез дистиляцилонных схем 213

В. В. ЖИНЕСКУ, М. ПЭУНЕСКУ

Расчет по машинам и аппаратам химической промышленности работающих на повышенных или пониженных температурах 217

Г. ВЭСАРУ, И. КОВАЧ, П. ГЕЦЕ

Облагораживание ^{13}C путем термодиффузии. Характеристика каскада отделения 228

И. АТАНАСИУ, Т. БАДЯ, Ф. БАДЯ

Влияние анионов CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- и ClO_3^- на поведение при коррозии и пассивации нержавеющей стали 18/10 в растворах $1NH_2SO_4$. 232

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГР. ПОПА, В. ДУМИТРЕСКУ, П. ТОМА

Отделение и определение Mo в железомолибденовом сплаве 239

Т. ПЕТРУК, К. МАНОЛИУ, Д. ГОЙДЯ, Л. ПОПЕСКУ, Е. БУЛАК

Отделение ванадия ввиду рекуперации отработанных катализаторов применяемых в технологии адипиновой кислоты 241

Х. ПОПЕСКУ

Исследования над летучим маслом из ореховых листьев, Югланс Реджия L. IV..... 242

М. ОПРЯ, А. ПОГОРОВИЧ

Газохроматографическое определение содержания этиленгликоля, диметил-терефталата, диметил-изофталата и диметил-адипата из сополимеров полиэтилентерефталат-изофталата и полиэтилентерефталатадипата 244

М. ФЭТУ

Скоростной волуметрический метод дозирования азотового иона (NO_3). 247

Г. БАЛИКА, А. ВЭРЗАРУ

Новые аналитические применения ряда гидроксинолиновых производных. (оксины). III 249

К. Калистру, И. Баласаниан, И. Григориу, Ал. Сшеп, Г. Лицэ: **Моделирование процесса получения тиосульфата натрия из сульфита и серы. I. Установление макрокинетических и математических моделей.**

Применяя гетерогенную модель гранулы провели макрокинетическое и математическое моделирование процесса по получению тиосульфата натрия из сульфита и серы.
На основание этих моделей получили дифференциальные и интегральные уравнения математических моделей. Для комбинированой макрокинетическои модели, установили интегральное уравнение.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 197
Д. К. 661.833.544.001.57

С. Зука, А. Тутеля, Д. Гэджеску, М. Олтяну, Р. Боркан: **Физико-химические свойства электролита применяемого для электро-химического получения алюминия.**

Изучали летучесть, электрическую проводимость, плотность и вязкость, в зависимости от состав электролита алюминиевых ванн, с целью установить оптимальные концентрации различных составных. Начали с основного электролита, типа $AlF_6Na_3 + Al_2O_3$, с наблюдением влияния криолитического отношения и добавок различных электролитов (CaF_2, LiF) и окисей (Fe_2, SiO_2) на указанные свойства. Установили что оптимальные кислотные электролиты (R.C.—2,7), где прибавки LiF влияют положительно на изучаемые физико-химические параметры, за исключением, летучести, в то время как CaF_2 производит отрицательное влияние. Наличие двух изучаемых окисей (Fe_2O_3, SiO_2) также имеет неблагоприятное влияние на свойства электролита и участвует в то же время на обменные реакции которые ведут к загрязнению металлического алюминия.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 201
Д. К. 669.713.7

Л. Бадя: **К вопросу оптимизации баланса материалоа комплексных химических систем. I. Установление общей математической модели.**

В работе приводится способ установления общей математической модели по определению оптимального баланса материалов комплексной химической системы, одновременно с оптимизацией ее структуры. Рассматривают химическую систему образованную из подсистем (стадий), где присутствуют n′ компонентов. Каждая подсистема может снабжатся суммой компонентов, которые могут быть-свежее сырье, или продукты происходящие от какой либо подсистемы. Из каждой подсистемы могут получится конечные продукты, промежуточные продукты которые питают остальные подсистемы, рециркулированные продукты и продукты которые служат побочным процессам. Ограничения математической модели соответствуют уравнениям баланса, полученных путем последовательности применения теории рециркуляции для каждой подсистемы. Функция эффективности была установлена на принципе максимализации функции которая представляет сумму соответствующей прибыли получаемых продуктов и тех которые снабжают соответствующие подсистемы. Приведенная математическая модель может быть решена линейным программированием.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 207
Д. К. 66.012.2;681.3—52

В. Памфил: **Синтез дистилляционных схем**

В статье пытаются решить синтез оптимальных схем дистилляции, вводя понятие относительной стоимости. Оптимальный вариант дистиллияционной схемы получается путем динамического программирования, критерием оптимизации является общая минимальная стоимость. Для определения относительной стоимости стадии отделения (колонны) предлагают гейристические правила.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 213
Д. К. 66.048

В. В. Жинеску, М. Пэунеску: **Расчет по машинам и аппаратам химической промышленности.**

Рассматриваются определяющие факторы проектирования и конструкции машин и аппаратов применяемых в химической промышленности. Приводится систематическим образом отношения и диаграммы по расчету в режиме стационарного действия цилиндрических сферических корпусов с тонкими и толстыми стенками. Рассматривается эффект действия температуры, давления и времени на размеры. Даются примеры наглядного расчета.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 217
Д. К. 66—977:621.001.24

И. Атанасиу, Т. Бадя, Ф. Бадя: **Влияние анионов CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- ClO_3^- на поведение при коррозии и пассивации нержавеющей стали 18/10 в растворах $1NH_2SO_4$**

Исследование влияния окисляющих анионов CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^- на электрохимическое поведение OL нерж. стали 18/10 в растворе $1NH_2SO_4$ было основано на следующих изучениях: а) поведение при анодной поляризации в потенциостатических условиях нерж. OL 18/10 в растворе $1NH_2SO_4$ в присутствие и в отсутствие окисляющих анионов:
б) редукционная кинетика окислительных анионов в растворе $1NH_2SO_4$ на электродах блестящей Pt, в) вариация стационарного потенциала нерж OL 18/10 в растворе $1NH_2SO_4$ в зависимости от времени и концентрации окисляющего аниона. Высчитали показатель пассивации P и степень ингибиции Z. Согласно опытным результатам, пассивационные свойства четырех изучаемых анионов увеличиваются в следующем порядке: Cr_4^{2-} BrO_3^- IO_3^- ClO_3^-

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 232
Д. К. 620.193:669.14.018.8

Гр. Попа, В. Думитреску, П. Тома: **Отделение и определение Mo в железомолибденовом спелаве.**

Работа занимается изучением сепарации Mo (VI) и Fe (III) путем техники ионообменной хроматографии на катионообменной смоле Вионит CS-3. Сепарация достигается путем комплексации при pH 2 Fe (III) и Mo (VI) сульфосалициловой кислотой. Применяя это отделение определяется спектрофотометрически Fe (III) с погрешностью в 0,9% а Mo (VI) с погрешностью в 1,3% из железомолибденового сплава.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 239
Д. К. 543.544:546.776

Х. Попеску: **Исследования над летучим маслом из ореховых листьев, Югланс Реджия L. IV. Физико-химические константы и новые терпеновые компоненты**

Определили физико-химические константы летучего масла полученного путем дистилляции водным паром из свежих листьев ореха. Югланс Реджия L: d_{20} = 0,88844, D = — 5°24; n_D^{20} = 1,48697, i кислотность = 2,4 b эстер = 8,8

Путем тонкослойной хроматографии с силикагелом G в качестве стационарной фазы и хроматографией в газовой фазе, определили новые терпеновые компоненты летучего масла:борниловый ацетат, борнеол, карвон, р-цимен и линаоол.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 242
Д. К. 001.891:665.3

INHALT

* * *

Akademische Ereignisse — 1974 .. 177

A. T. BADEFF, D. I. DIMITROFF, W. Z. ANGELOFF

Luftoxydation des α-Methylstyrols in flüssiger Phase in Anwesenheit der Bor-Aktivatoren 179

B. ALEXIC

Forschungen in bezug auf die mechanische Festigkeit der Katalysatoren 183

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

Direkte Umwandlung der chemischen Energie des Naturgases in Elektroenergie 189

C. CALISTRU, I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, A. SZEP, GH. LIȚĂ

Modellierung des Gewinnungsprozesses des Natriumthiosulfats aus Sulfit und Schwefel. I. Festlegung der makrokinetischen und mathematischen Modelle 197

S. ZUCA, A. TUTELEA, D. GĂGESCU, M. OLTEANU, R. BORCAN

Physikalisch-chemische Eigenschaften des, in der elektrolytischen Gewinnung des Aluminiums verwendeten Elektrolyts 201

L. BADEA

Beiträge zur Optimalgestaltung der Materialbilanz komplexer chemischer Systeme. I. Festlegung des allgemeinen mathematischen Modells 207

V. PAMFIL

Synthese der Destillations-Schemata 213

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU

Berechnung der Maschinen und Apparate der Chemieindustrie für den Einsatz unter hohen oder niedrigen Temperaturen. I..... 217

GH. VĂSARU, I. COVACI, P. GHEȚE

Anreicherung des ^{13}C durch Thermodiffusion. Kennzeichen der Trennungskaskade 228

I. ATANASIU, T. BADEA, F. BADEA

Einfluss der Anionen CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- und ClO_3^- auf das Verhalten des rostfreien Stahls 18/10 in 1 N H_2SO_4-Lösungen gegenüber Korrosion und Passivierung..... 232

A. T. Badeff, D. I. Dimitroff, W. Z. Angeloff: **Luftoxydation des α — Methylstyrols in flüssiger Phase in Anwesenheit der Bor-Aktivatoren**

Es wurde die Oxydation des α-Methylstyrols in flüssiger Phase mit Luft, in Anwesenheit des Tri-n-Porpylborats im Verhältnis von 5% (Gewichtanteil) gegenüber Borsäure untersucht. Die Bedingungen für den Forschungsverlauf waren: Temperatur 70—120°C, volumische Geschwindigkeit des Oxydationsmittels 300—700 l/kg.h und Dauer 1—6 Stunden. Die durch Regressionsanalyse ausgewerteten Ergebnisse wiesen auf die Abhängigkeit der Bildung der Oxayde und Alkohole (mg KOH/g) von Temperatur und Dauer hin. Aufgrund der berechneten Kurven wurden die optimalen Verlaufsbedingungen des Oxydationsprozesses gewählt: Temperatur 95—105°C, Luftzufuhr 600 l/kg h und Dauer 4—5 Stunden. Unter diesen Bedingungen beträgt die Summe der Sauerstoff- und Wasserstoffziffern 167—182 mg KOH/g bei einer 88%-igen Selektivität. Es wurde die Veränderung der durchschnittlichen Bildungsgeschwindigkeit der hydrolysierten Verbindungen innerhalb einer Stunde nach Lufteinblasung untersucht. Schliesslich wurde das wahrscheinlichste Schema für den Prozessablauf in Anwesenheit des Boresters vorgeschlagen.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 179
D.K. 547.538.141:542.943

B. Alexic: **Forschungen in bezug auf die mechanische Festigkeit der Katalysatoren**

Für die Untersuchung der mechanischen Festigkeit der Katalysatoren wurden mehrere Methoden angewandt: statische und dynamische Verfahren und Messung der mechanischen Festigkeit unter Reaktionsbedingungen. Die Vor- und Nachteile der angewandten Methoden wurden verglichen. Verschiedene Katalysatorenproben für die Konversion des Naturgases mit Wasserdampf, die Konversion des Kohlenoxyds und die Synthese des Methanols wurden untersucht. Die erzielten Ergebnisse wurden mit Hilfe verschiedener Methoden korreliert. Für eine genaue Bewertung der mechanischen Festigkeit der Katalysatoren während des Prozesses ist — wie aus den Testen hervorging — eine Untersuchung der mechanischen Festigkeit unter Reaktionsbedingungen notwendig.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 183
D.K. 66.097.3:001.891

M. Mavrodin-Tărăbîc, I. Onaca, I. Solacolu: **Direkte Umwandlung der chemischen Energie des Naturgases in Elektroenergie**

Das Problem der direkten Umwandlung der chemischen Energie des Naturgases in Elektroenergie wird erörtert. Die Verfasser beschreiben die wichtigsten Brennstoffzellen, die unmittelbar Naturgas oder Gemische mit unterschiedlichem Gehalt an Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlenbioxyd sowie Wasserdampf die beim katalytischen Reforming oder der Teiloxydation des Naturgases anfallen, verbrauchen.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 189
D.K. 662.69:621.311

C. Calistru, I. Balasanian, I. Grigoriu, Al. Szep, Gh. Liță: **Modellierung des Gewinnungsprozesses des Natriumthiosulfats aus Sulfit und Schwefel. I. Festlegung der makrokinetischen und mathematischen Modelle.**

Durch Anwendung des heterogenen Granulamodells wurde die makrokinetische und mathematische Modellierung des Prozesses für die Gewinnung des Natriumthiosulfats aus Sulfit und Schwefel vorgenommen. Für das kombinierte makrokinetische Modell wurde abschliessend die Integrationsgleichung aufgestellt.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 197
D.K. 661.833.544.001.57

S. Zuca, A. Tutelea, D. Găgescu, M. Olteanu, R. Borcan: **Physikalisch-chemische Eigenschaften des in des elektrolytische Gewinnung des Aluminiums verwendeten Elektrolyts**

Im Hinblick auf die Festlegung der optimalen Konzentration der verschiedenen Komponenten wurden die Verdampfungsfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Dichte und Viskosität im Verhältnis zur Zusammensetzung des Elektrolyts der Aluminiumbäder untersucht. Ausgehend vom Grundelektrolyt, der $AlF_6Na_3 + Al_2O_3$ — Schmelze, wurde der Einfluss des kryolithischen Verhältnisses und des Zusatzes verschiedener Elektrolyte (CaF_2 und LiF) sowie der Oxyde (Fe_2O_3 und SiO_2) auf die betreffenden Eigenschaften verfolgt. Als optimal erwiesen sich die saueren Elektrolyte (R.C. = 2,7), bei denen der LiF-Zusatz die untersuchten chemisch-physikalischen Parameter günstig beeinflusst, mit Ausnahme der Verdampfungsfähigkeit, während CaF_2 einen negativen Einfluss ausübt. Das Vorhandensein der beiden untersuchten Oxyde (Fe_2O_3 und SiO_2) übt desgleichen einen ungünstigen Einfluss auf die Eigenschaften des Elektrolyts aus und sie beteiligen sich gleichzeitig an den Austauschreaktionen, die zu einer Verunreinigung des metallischen Aluminiums führen.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 201
D.K. 669.713.7

L. Badea: **Beiträge zur Optimalgestaltung der Materialbilanz komplexer chemischer Systeme. I. Festlegung des allgemeinen mathematischen Modells**

Der Verfasser beschreibt die Aufstellung des allgemeinen mathematischen Modells eines komplexen chemischen Systems, gleichlaufend mit der Optimalgestaltung dessen Struktur. Augegangen wird von einem chemischen System, bestehend aus Untersystemen (Stadien), in dem n'Bestandteile vorhanden sind. Jedes Untersystem kann durch eine Summe von Bestandteilen versorgt werden, die frische Rohstoffe oder Erzeugnisse jedwelchen Untersystems sein können. Jedes der Untersysteme kann Fertigerzeugnisse liefern, Ausgangsstoffe für die übrigen Untersysteme, Umlauferzeugnisse oder Erzeugnisse, die für Nebenprozesse notwendig sind. Die Restriktionen des mathematischen Modells entsprechen den Bilanzgleichungen, die durch konsekutive Anwendung der Rücklauftheorie bei jedem Untersystem erzielt wurde. Die Wirksamkeitsfunktion wurde nach dem Grundsatz der Maximisierung der Funktion festgelegt, die die Summe der entsprechenden Gewinne je erzielter Erzeugnisse darstellt, wie auch jener, die die betreffenden Untersysteme versorgen. Das dargelegte mathematische Modell kann durch lineare Programmierung gelöst werden.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 207
D.K. 66.012.2:681.3—52

V. Pamfil: **Synthese der Destillations-Schemata**

In der Arbeit wird eine Lösung der Synthese optimaler Destillations-Schemata erörtert. Zu diesem Zweck wurde das Konzept der relativen Kosten eingeführt. Die optimale Variante dieses Schemas wird durch dynamische Programmierung ermittelt. Das Optimierungskriterium stellt der totale Minimalkostenpreis dar. Für die Festlegung der relativen Kosten der Trennungsstadien (Kolonnen) werden heuristische Regeln vorgeschlagen.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 213
D.K. 66.048

ANALYTISCHE CHEMIE

GR. POPA, V. DUMITRESCU, P. TOMA

Abtrennung und Bestimmung des Molybdäns in einer Ferromolybdänlegierung 239

TH. PETRUC, C. MANOLIU, D. GOIDEA, L. POPESCU, E. BULAC

Abtrennung des Vanadiums im Hinblick auf die Rückgewinnung der in der Bereitungstechnologie der Adipinsäure verwendeten Katalysatoren 241

H. POPESCU

Untersuchungen in bezug auf das flüchtige Öl in den Nussbaumblättern, *Juglans regia* L. IV. 242

M. OPREA, A. POGOREVICI

Gas-chromatographische Bestimmung des Gehalts an Äthylenglykol, Dimethyl-Terephthalat, Dimethyl-Isophtalat und Dimethyl-Adipat in den Mischpolymeren Polyäthylenterphthalat-Isophthalat und Polyäthylenterephthaladipat 244

M. FĂTU

Rasches volumetrisches Dosierungsverfahren des Stickstoffions (NO_3) 247

GH, BALICA, A. VĂRZARU

Neue analytische Anwendungsbereiche von Derivate des Hydroxinolins (Oxine). III. 249

* * *

Evéniments académique..... 177

A. T. BADEV, D. I. DIMITROV, V. Z. ANGHELOV

L'oxydation à l'air de l'α-méthylstyrène en phase liquide, en présence des promoteurs de bore 179

B. ALEXIC

Recherches concernant la résistance mécanique des catalyseurs 183

M. MAVRODIN-TĂRĂBÎC, I. ONACA, I. SOLACOLU

La conversion directe de l'énergie chimique du gaz naturel en énergie électrique 189

C. CALISTRU, I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, A. SZEP, GH. LIȚĂ

Le modelage du processus d'obtention du thiosulfate de sodium à partir du sulfite et du soufre. I. Etablissement des modèles macrocinétiques et mathématiques 197

V. V. Jinescu, M. Păunescu: **Berechnung der Maschinen und Apparate der Chemieindustrie für den Einsatz unter hohen oder niedrigen Temperaturen. I.**

Die bestimmenden Faktoren des Entwurfs und des Baus von Maschinen und Apparaten, die in der chemischen Industrie Verwendung finden, werden erörtert. In systematischer Weise werden Beziehungen und Diagramme für die Berechnung der stationären Betriebsweise zylindrischer und kugelförmiger Körper mit dünner und mit dicker Wandung dargelegt. Es wird die Wirkung der Temperatur, des Drucks und der Zeit (Kriechvorgang) auf die Abmessungen untersucht. Abschliessend werden erläuternde Berechnungsbeispiele angeführt.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 217
D.K. 66—977:621.001.24

I. Atanasiu, T. Badea, F. Badea: **Einfluss der Anionen CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- und ClO_3^- auf das Verhalten des rostfreien Stahls 18/10 in 1 N H_2SO_4-Lösungen gegenüber Korrosion und Passivierung**

Der Einfluss der oxydierenden Anionen CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- und ClO_3^- auf das elektrochemische Verhalten des rostfreien Stahls 18/10 in einer 1 N H_2SO_4-Lösung wurde auf folgenden Grundlagen untersucht: *a)* Verhalten bei anodischer Polarisation unter potentiostatischen Bedingungen des rostfreien Stahls 18/10 in einer 1 N H_2SO_4-Lösung in Anwesenheit oder Abwesenheit der oxydierenden Anione; *b)* Reduktionskinetik der oxydierenden Anione in der 1 N H_2SO_4-Lösung auf Pt-Glanz-elektroden; *c)* Veränderung des stationären Potentials des rostfreien Stahls 18/10 in der 1 N H_2SO_4-Lösung im Verhältnis zur Dauer und Konzentration des oxydierenden Anions. Es wurden die Passivitätskennziffer P und der Inhibitionsgrad Z berechnet. Gemäss der Versuchsergebnisse wachsen die passivierenden Eigenschaften der vier untersuchten Anione in folgender Reihenfolge: $CrO_4^{2-} < BrO_3^- < IO_3^- < ClO_3^-$.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 232
D.K. 620.193:669.14.018.8

Gr. Popa, V. Dumitrescu, P. Toma: **Abtrennung und Bestimmung des Molybdäns in einer Ferromolybdänlegierung**

Die Verfasser behandeln das Problem der Abtrennung des Mo(VI) und Fe(III) durch Ionenaustausch-Chromatographie auf einem Kationenaustauschharz Vionit CS-3. Die Trennung erfolgt durch Komplexierung bei pH = 2 des Fe(III) und Mo(IV) mit Sulfosalyzilsäure. Durch diese Trennung wird auf spektrophotometrischem Weg das Fe(III) mit einer Fehlmessung von 0,9% und das Mo(IV) mit einer Fehlmessung von 1,3% in einer Ferromolybdänlegierung bestimmt.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 239
D.K. 543.544:546.776

H. Popescu: **Untersuchungen in bezug auf das flüchtige Öl in den Nussbaumblättern, Juglans regia L-L- IV**

Es wurden die physikalisch-chemischen Bestandteile eines flüchtigen Öls bestimmt, das durch Wasserdampfdestillation aus frischen Blättern des Nussbaums *Juglans regia L* gewonnen wurde: $d_{20} = 0{,}88844$, $D = -5°24'$, $n_D^{20} = 1{,}48697$, i. Azidität = 2,4,i. Ester = 8,8. Durch Dünnschicht-Chromatographie mit Silikagel G als stationäre Phase, Toluol-Äthylazetat 4:1 als mobile Phase und Vanilin als Indentifikationsreaktion, sowie durch Chromatographie in gasförmiger Phase, wurden neue Terpenebestandteile des flüchtigen Öls bestimmt: Bornyl, Borneol, Karvon, p-Zymol und Linool.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 242
D.K. 001.891:665.3

SOMMAIRE

A. T. Badev, D. I. Dimitrov, V. Z. Anghelov: **L'oxydation à l'air de l'α—méthylstyrène en phase liquide avec en présence des promoteurs de bore**

On a étudié l'oxydation en phase liquide de l'α-méthylstyrène avec l'air en présence du tri-*n*-propyl borate en proportion de 5% (poids) par rapport à l'acide borique.
Les conditions dans lesquelles se sont déroulées les recherches étaient: la température de 70—120°C, la vitesse volumique de l'oxydant, de 300—700 l/kg.h et le temps de 1—6 heures.
Les informations obtenues, mises en valeur par analyse en régression ont indiqué la dépendance de la formation des oxydes et des alcools (mg KOH/g) de la température et du temps.
Sur la base des courbes résultées du calcul, on a établi les conditions optimums pour le déroulement du processus d'oxydation: température de 95—105°C, débit d'air de 600 l/kg.h et temps de 4—5 heures. Dans ces conditions, la somme des indices d'oxygène et d'hydroxyle est de 167—182 mg KOH/g, dans des conditions de 88% de sélectivité.
On a étudié la variation de la vitesse moyenne de formation des composés hydroxyl, dans l'intervalle d'une heure à partir de l'introduction de l'air.
On a proposé le schéma le plus probable pour le déroulement du processus en présence de l'ester borique

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 179
C.D. 574.538.141:542.943

B. Alexic: **Recherches concernant la résistance mécanique des catalyseurs.**

En vue d'étudier la résistance mécanique des catalyseurs, plusieurs méthodes ont été utilisées, à savoir la méthode statique, dynamique et celle du mesurage de la résistance mécanique dans des conditions de réaction.
Les avantages et les désavantages des méthodes utilisées ont été examinés. On a étudié différents échantillons de catalyseurs pour la conversion du gaz naturel à vapeurs d'eau, la conversion de l'oxyde de carbone et la synthèse du méthanol.
Les résultats obtenus ont été corrélés par différentes méthodes.
En vue d'apprécier correctement la résistance mécanique des catalyseurs dans le processus, il s'avère nécessaire d'étudier la résistance mécanique dans les conditions de la réaction.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 183
C.D. 66.097.3:001.891

M. Mavrodin-Tărăbic, I. Onaca, I. Solacolu: **La conversion directe de l'énergie chimique de gaz naturel en énergie électrique.**

On présente le problème de la conversion directe de l'énergie chimique du gaz naturel en énergie électrique. On décrit les principaux types de piles à combustible, qui peuvent consommer directement le gaz naturel ou des mélanges aux différentes teneurs en hydrogène, oxyde et bioxyde de carbone et vapeur d'eau, provenant du reforming catalytique ou de l'oxydation partielle du gaz naturel.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 189
C.D. 662.69:621.311

S. ZUCA, A. TUTELEA, D. GĂGESCU, M. OLTEANU, R. BORCAN

Les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte utilisé pour l'obtention électrolytique de l'aluminium 201

L. BADEA

Contributions à l'optimisation des bilans de matériaux des systèmes chimiques complexes. I Etablissement du modèle mathématique général 207

V. PAMFIL

La synthèse des schémas de distillation 213

V. V. JINESCU, M. PĂUNESCU

Le calcul des machines et des appareils de l'industrie chimique fonctionnant à des températures élevées ou à des températures basses (I) 217

GH. VĂSARU, I. COVACI, P. GHEȚE

L'enrichissement du ^{13}C par thermodiffusion. Les caractéristiques de la cascade de séparation 228

I. ATANASIU, T. BADEA, F. BADEA

L'influence des anions CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- et ClO_3^- sur le comportement à la corrosion et à la passivation de l'acier inoxydable 18/10 dans des solutions 1 N H_2SO_4 232

CHIMIE ANALYTIQUE

GR. POPA, V. DUMITRESCU, P. TOMA

La séparation et la détermination du Mo dans un alliage ferromolybdène.. 239

TH. PETRUC, C. MANOLIU, D. GOIDEA, L. POPESCU, E. BULAC

La séparation du vanadium en vue de la récupération des catalyseurs utilisés dans la technologie de l'acide adipique 241

H. POPESCU

Recherches sur l'huile volatile des feuilles de noyer, Juglans regia L. IV. 242

M. OPREA, A. POGOREVICI

La détermination par chromatographie à gaz de la teneur en éthylèneglycol, diméthyltérephtalate, diméthyl isophtalate, et diméthyl-adipate des copolymères polyéthylène- térephtalate-isophtalate et polyéthylène térephtalatadipate .. 244

M. FĂTU

Méthode volumétrique rapide de dosage de l'ion azotique (NO_3)..... 247

GH. BALICA, A VĂRZARU

Nouvelles utilisations analitique de certains dérivés de l'hydroxinoline (Oxine) III. 249

C. Calistru, I. Balasanian, I. Grigoriu, Al. Szep. Gh. Liță: **Le modelage du processus d'obtention du thiosulfate de sodium a partir du sulfite et du soufre. I. Etablissement des modèles macrocinétiques et matématiques.**

En utilisant le modèle hétérogène de la granule, on a effectué le modelage macrocinétique et mathématique du processus d'obtention du thiosulfate de sodium à partir du sulfite et du soufre.
Sur la base de ces modèles, on a obtenu les équations différentielles et intégrales des modèles mathématiques. L'équation intégrée a été finalement établie pour le modèle macrocinétique combiné.

Rev. Chim., **25**, 1974, nr. 3, p. 197
C.D. 661.833.544.001.57

S. Zuca, A. Tutelea, D. Găgescu, M. Olteanu, R. Borcan: **Les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte utilisé pour l'electrochimique de l'aluminium**

On a étudié la volatilité, la conductivité électrique, la densité et la viscosité, en fonction de la composition de l'électrolyte des bains d'aluminium, en vue d'établir les concentrations optimums des différents constituants. En partant de l'électrolyte de base, les types $AlF_6Na_3 + Al_2O_3$, on a étudié l'influence du rapport cryolitique et des adjonctions de différents électrolytes (CaF_2 et LiF) et oxydes (Fe_2O_3 et SiO_2) sur les propriétés mentionnées. On a établi comme étant optimums les électrolytes acides (R.C. = 2,7), dans lesquels les adjonctions de LiF influencent favorablement les paramètres physico-chimiques étudiés, à l'exception de la volatilité, tandis que le CaF_2 exerce une influence négative. La présence des deux oxydes étudiés (Fe_2O_3 et SiO_2) exerce également une influence défavorable sur les propriétés de l'électrolyte et participe en même temps à des réactions d'échange qui conduisent à l'impurification de l'aluminium métallique.

Rev. de Chimie **25**, 1974, nr. 3, p. 201
C.D. 669.713.7

L. Badea: **Contributions à l'optimisation des bilans de matériaux des systèmes chimiques complexes. I. Etablissement du modèle mathématique général.**

On présente la manière d'établir un modèle mathématique général pour la détermination du bilan de matériaux optimum et d'un système chimique complexe, simultanément à l'optimisation de la structure de celui-ci. On a considéré un système chimique formé de sous-systèmes (stades) auxquels participent n'composants. Chaque sous-système peut être alimenté par une somme de composants, qui peuvent être des matières premières fraîches ou des produits provenant de n'importe quel sous-système. A partir de chaque sous-système, peuvent résulter des produits finis, des produits intermédiaires qui alimentent les autres sous-systèmes, des produits recirculés et des produits qui servent aux processus secondaires. Les restrictions du modèle mathématique correspondent aux équations de bilan obtenues par l'application consécutive de la théorie de la recirculation à chaque sous-système. La fonction d'efficience a été, établie selon le principe de la maximisation de la fonction, qui représente la somme des bénéfices correspondant aux produits résultés et à ceux qui alimentent les sous-systèmes respectifs. Le modèle mathématique présenté peut être résolu par programmation linéaire.

Rev. de Chimie **25**, 1974, nr. 3, p. 207
C.D. 66.012.2:681.3—52

V. Pamfil: **La synthèse des schémas de distillation.**

L'article discute la manière de résoudre la synthèse des schémas optimums de distillation en introduisant le concept de coûts relatifs.
La variante optimum du schéma de distillation est obtenue par programmation dynamique, le critère d'optimisation étant le coût total minimum.
Pour établir les coûts relatifs des stades de séparation (colonnes), on propose des règles heuristiques.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 213
C.D. 66.048

V. V. Jinescu, M. Păunescu: **Le calcul des machines et des appareils de l'industrie chimique fonctionnant à des températures élevées ou à des températures basses .I.**

On examine les facteurs déterminants de l'établissement des projets et de la construction des machines et des appareils utilisés dans l'industrie chimique. On présente d'une manière systématisée des relations et des diagrammes pour le calcul en régime de fonctionnement stationnaire des corps cylindriques et sphériques à paroi mince et à paroi épaisse. On examine l'effet de l'action de la température, de la pression et du temps (fluage) sur la détermination des dimensions. On donne des exemples de calcul suggestifs.

Rev. de Chimie **25**, 1974, nr. 3, p. 217
C.D. 66—977:621.001.24

I. Atanasiu, T. Badea, F. Badea: **L'Influence des anions CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- et ClO_3^- sur le comportement à la corrosion et à la passivation de l'acier inoxydable 18/10 dans des solutions 1 NH_2SO_4.**

Les recherches sur l'influence des anions oxydants CrO_4^{2-}, IO_3^-, BrO_3^- et ClO_3^- sur le comportement électrochimique de l'OL inox 18/10 en solution 1 N H_2SO_4 furent axées sur les études suivantes: *a)* le comportement à la polarisation anodique dans des conditions potentiostatiques de l'OL inox 18/10 en solution 1 N H_2SO_4 en présence et en l'absence des anions oxydants; *b)* la cinétique de réduction des anions oxydants en solution 1 N H_2SO_4 sur électrodes de Pt luisant; *c)* la variation du potentiel stationnaire de l'OL inox 18/10 en solution 1 N H_2SO_4 en fonction du temps et de la concentration de l'anion oxydant. On a calculé l'indice de passivité P et le degré d'inhibition Z. Conformément aux résultats expérimentaux, les propriétés passivantes des quatre anions étudiés croissent dans l'ordre: CrO_4^{2-}, BrO_3^-, IO_3^-, ClO_3^-.

Rev. Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 232
C.D. 620.193:669.14.018.8

Gr. Popa, V. Dumitrescu, P. Toma: **La séparation et la détermination du Mo dans un alliage ferromolybdène**

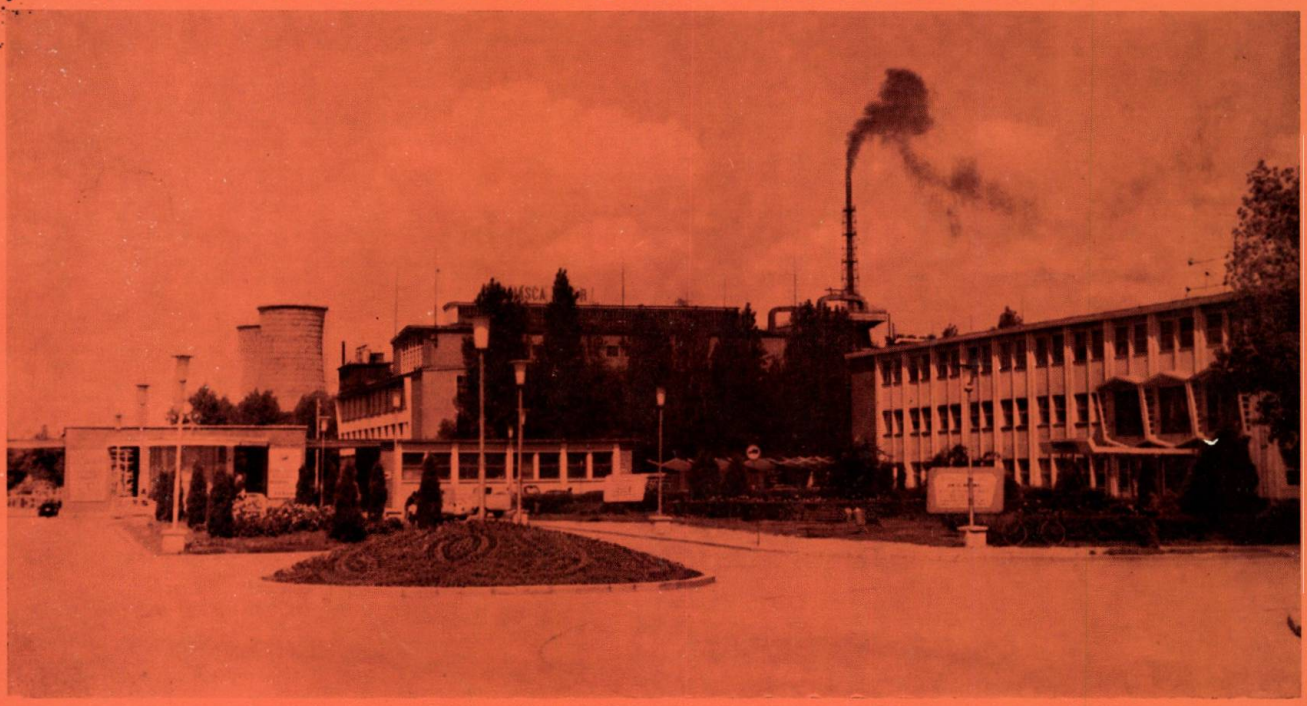
L'article s'occupe de la séparation du Mo (VI) et du Fe (III) par la technique de la chromatographie d'échange ionique sur une résine échangeur de cations Vionit CS-3.
La séparation se réalise par complexage au pH = 2 du Fe (III) et du Mo (VI) à l'acide sulfosalicilique. En utilisant cette séparation, on détermine par voie spectrophotométrique le Fe (III) à une erreur de 0.9% et le Mo (VI) à une erreur de 1.3% dans un alliage ferromolybdène.

Rev. de Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 239
C.D. 543.544:546.776

H. Popescu: **Recherches sur l'huile volatile des feuilles de noyer, Juglans Regia L. IV. Constantes physico-chimiques et nouvelles composantes terpéniques.**

On a déterminé les constantes physico-chimiques d'une huile volatile obtenue par distillation à vapeur d'eau de feuilles fraîches de noyer, *Juglans regia* L: $d_{29} = 0.88844$, D = — 5°24', $n_D^{20} = 1.48697$, i. acidit. = 2.4, i. ester. = 8.8.
Par chromatographie en couche mince à silicagel G comme phase stationnaire, toluène-acétate d'éthyl 4:1 comme phase mobile et vaniline comme réaction d'identification, ainsi que par chromatographie en phase gazeuse, on a déterminé de nouveaux composants terpéniques de l'huile volatile, à savoir: acétate de bornil, bornéol, carvone, p-cimen et linalool.

Rev. de Chim. **25**, 1974, nr. 3, p. 242
C.D. 001.891:665.3



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Piatra Neamţ

UNITATE CU TRADIȚIE ÎN FABRICAREA FERTILIZANȚILOR PE BAZĂ DE AZOT

livrează:

diverse sortimente de azotat de amoniu şi nitrocalcar ✦ uree cristalizată şi granulată ✦ amoniac tehnic ✦ azot lichid

AZOTATUL de amoniu și nitrocalcarul sînt îngrășăminte cu o largă utilizare în agricultură. Fiind neaglomerabile și cu un conținut variabil în azot, satisfac toate exigențele consumatorilor. Livrate sub formă de granule, aceste îngrășăminte se încorporează ușor în sol și permit o nutriție echilibrată a culturilor.

UREEA este un produs cu multiple utilizări în industria rășinilor sintetice, detergenților, medicamentelor, petrolieră, textilă și alimentară, precum și pentru medicină și cosmetică. Ureea reprezintă în același timp un îngrășământ superior, adaptabil pentru o mare diversitate de plante tehnice și cerealiere, fiind folosită și ca adaos în furajarea animalelor, pentru a stimula sinteza biochimică a proteinelor.

AMONIACUL are o importanță deosebită atît pentru agricultură, cît și pentru industrie. Astfel amoniacul este folosit la fabricarea îngrășămintelor cu azot sau ca îngrășământ direct, sub formă de amoniac anhidru sau de apă amoniacală, fiind considerat unul dintre principalele îngrășăminte lichide cu azot. În scopuri industriale, amoniacul are utilizări importante în obținerea explozivilor, materialelor plastice, fibrelor sintetice, sodei calcinate, ca agent de refrigerare și solvent.

AZOTUL lichid se folosește ca fluid criogenic. În această calitate cunoaște numeroase aplicații: electronică, laborator: pentru cercetare, control, analize; separarea gazelor prin distilare fracționată, producerea ceții artificiale, tratamente termice, conservarea preparatelor biologice etc.

EVENIMENTE ACADEMICE—1974

La începutul lunii martie a avut loc în București un eveniment științific de seamă: sesiunea extraordinară a Adunării generale a Academiei Republicii Socialiste România.

Înaltul for științific a dezbătut, timp de 3 zile (28 februarie—2 martie), activitatea desfășurată în perioada 1970—1973, planul de cercetare pe anul 1974 și noul proiect de statut al Academiei.

Bucurîndu-se de atenția și sprijinul permanent din partea conducerii de partid și de stat, al tovarășului Nicolae Ceaușescu personal, cercetarea științifică românească a cunoscut, în ultimul timp, o amplă dezvoltare și a adus o contribuție însemnată la procesul de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate în țara noastră, la creșterea continuă a prestigiului patriei. Însuflețiți de mărețele obiective stabilite de Congresul al X-lea și de Conferința Națională a partidului, oamenii de știință își concentrează eforturile pentru a face din munca de cercetare o forță nemijlocită de producție, un factor activ în accelerarea ritmului de dezvoltare a patriei noastre pentru ridicarea României socialiste în rîndul celor mai avansate țări ale lumii.

Darea de seamă prezentată de președintele Academiei, acad. *Miron Nicolescu* și proiectul planului de activitate pe anul 1974, expus de acad. Șerban Țițeica, relevă faptul că analizele profunde ale vieții economice, politice și sociale inițiate în ultimii ani de partidul nostru și de secretarul său general, tovarășul *Nicolae Ceaușescu*, au stimulat procesul de perfecționare a activității din toate domeniile.

Principalele prevederi ale planului de cercetare pe anul 1974 confirmă cu pregnanță preocuparea Academiei Republicii Socialiste România de a valorifica deplin capacitatea forțelor de cercetare, de a spori eficiența muncii sale, de a contribui tot mai activ la propășirea științei, la ridicarea pe un plan calitativ superior a vieții materiale și spirituale a poporului nostru — obiectiv principal al politicii partidului — la înfăptuirea programului de edificare a societății socialiste multilateral dezvoltate și la asigurarea unui loc de frunte României în rîndul țărilor lumii.

Proiectul noului statut al Academiei stabilește cadrul organizatoric corespunzător sarcinilor de o deosebită importanță ce revin științei românești în înfăptuirea liniilor directoare ale politicii partidului. Normele statutului vizează astfel adaptarea activității celui mai înalt for de știință și cultură al țării la cerințele actuale. Primul capitol fixează cadrul de desfășurare a activității viitoare a Academiei, punîndu-se accentul pe dezvoltarea cercetărilor fundamentale și complexe, elaborarea de studii și prognoze în probleme de importanță științifică sau economică deosebită, participarea la diferite programe naționale sau internaționale, avizarea programelor de cercetări fundamentale, publicarea de mari tratate, enciclopedii și studii de interes național. A fost introdusă, de asemenea, o prevedere prin care este subliniat rolul Academiei de a consacra pe cei mai de seamă oameni de știință, artă și cultură din Republica Socialistă România, precum și cele mai valoroase lucrări științifice prezentate în ședințele de comunicări ale secțiilor.

Legat de aceste ultime prevederi, în ultima parte a lucrărilor sale, înaltul for a primit, în cadrul celor 12 secții, un număr de 34 de membri titulari și 38 de membri corespondenți, acordînd, totodată, premi celor mai deosebite lucrări prezentate în cadrul ședințelor de comunicări ale secțiilor, pentru anii 1969, 1970, 1971 și 1972.

Secția de științe chimice a ales, în cadrul membrilor săi titulari, pe cei mai distinși oameni de știință pe care chimia românească îi are: *Emilian Bratu*, *Elena Ceaușescu* și *Ecaterina Ciorănescu-Nenițescu*, și care, prin activitatea lor pedagogică și științifică, au contribuit la realizarea unor remarcabile succese ale chimiei în țara noastră.

Pentru deosebitele succese profesionale înregistrate pe plan științific, tehnic și universitar, precum și pentru efortul depus pentru dezvoltarea și consolidarea industriei chimice românești, au fost aleși ca membri corespondenți: *Mihail Florescu*, *George Ostrogovich* și *Alexe Popescu*.

Acordarea acestor înalte titluri celor mai proeminente personalități ale chimiei românești, semn al recunoașterii de semnificație națională a meritelor celor care au adus o valoroasă contribuție la progresul cercetărilor și dezvoltării industriei chimice, a constituit, în același timp, o mărturie a prețuirii de care se bucură chimia și aportul adus de ea la patrimoniul național și internațional de către toți oamenii de știință și cultură din țara noastră.

Confirmarea aprecierilor deosebite de care se bucură chimia românească pe plan mondial a fost demonstrată și de o serie de evenimente internaționale care s-au succedat în anul trecut. În acest sens, amintim faptul că acad. dr. ing. *Elena Ceaușescu* a fost aleasă membru de onoare al Societății internaționale de chimie industrială, membru activ al Academiei de științe din New York, membru de onoare al Asociației chimiștilor și inginerilor chimiști din Costa Rica, membru de onoare al Consiliului Universității centrale din Ecuador și profesor onorific al Universității naționale tehnice din Lima. O distincție majoră o constituie Diploma de membru de onoare al Institutului american al chimiștilor, conferită tovarășei *Elena Ceaușescu* în decembrie 1973. Valoarea distincției acordate este relevată și de faptul că, în decursul celor 50 de ani care au trecut de la înființarea acestui înalt for al chimiștilor americani pînă în prezent, au fost acordate numai 64 de asemenea diplome de onoare, tovarășa acad. dr. ing. *Elena Ceaușescu* fiind primul demnitar străin căruia i s-a decernat acest înalt titlu.

Elogioasele cuvinte adresate de *Ernest Gilmont*, președintele Institutului american al chimiștilor, cu această ocazie, reamintesc considerația de care se bucură chimiștii români peste hotare: « Acordăm astăzi

Diploma de membru de onoare al Institutului american al chimiștilor doamnei *Elena Ceaușescu* în semn de recunoaștere a modului remarcabil în care conduce un prestigios institut de cercetări, pentru meritele sale deosebite în efectuarea unor studii importante, pentru aportul său deosebit în dezvoltarea vieții științifice și realizările din domeniul învățământului, nu numai în propria sa țară, dar și în întreaga lume. Domnia-sa este primul om de știință de peste hotare care primește diploma de onoare. Înfăptuirile doamnei *Elena Ceaușescu* pentru ridicarea pe noi trepte, pe plan internațional, a profesiunii de chimist constituie o importantă contribuție la dezvoltarea mondială a chimiei. Doamna *Elena Ceaușescu* a acționat într-un mod foarte eficient, în spiritul acelor obiective pe care le urmărește și Institutul american al chimiștilor. Datorită activității sale, în prezent, se deschid noi perspective în domeniul chimiei. Domnia-sa a făcut multe pentru a spori prestigiul și distincția acestei profesii ».

Aceleași aprecieri sînt confirmate și de președintele filialei din districtul Columbia al A.I.C., dr. *Miloslay Rechigi jr.*, care, în expunerea de motive pentru acordarea diplomei de membru de onoare, menționa:

« Este pentru noi un privilegiu de a avea ocazia să aducem mărturia recunoașterii noastre unuia din cei mai mari cercetători chimiști. Spun acest lucru deoarece ne-am adunat aici cei ce facem parte din asociația noastră, pentru a onora un exponent de frunte, nu numai în România, ci și pe scară mondială, al unei profesiuni apreciate de toți cei ce își îndreaptă privirile spre viitor ».

Recent, ca semn de omagiu pentru rodnica activitate pe tărîmul muncii științifice, tovarășa acad. dr. ing. *Elena Ceaușescu* a fost aleasă doctor honoris causa a două mari universități argentiniene: Universitatea din Buenos Aires și Universitatea Sud-Bahia Blanca.

O mărturie a veridicității elogiilor aduse de numeroase personalități ale chimiei mondiale la adresa chimiei românești este și industria chimică complexă și modernă de care dispunem azi și care reprezintă un strălucitor corolariu al tradiției de peste un secol în acest domeniu al științei, pentru care s-au jertfit iluștri oameni de știință.

Printre pionierii noii industrii chimice românești, ale cărei baze s-au pus cu peste un sfert de veac în urmă, se numără și tov. *Mihail Florescu*, a cărui neobosită activitate profesională este strîns legată de istoria nescrisă a acestui nou și totuși vechi sector industrial. Acordarea titlului de membru corespondent al Academiei tovarășului *Mihail Florescu*, ministrul industriei chimice, reprezintă nu numai o recunoaștere a eforturilor depuse de domnia-sa pentru traducerea în fapte a programului partidului nostru privind dezvoltarea industriei chimice. Tovarășul inginer *Mihail Florescu* a depus totodată o intensă activitate științifică fiind autorul unor valoroase studii privind orientarea industriei chimice din România, importanța primordială a chimiei în economia mondială, și a unor lucrări economice adînc ancorate în contemporaneitate.

În încheierea sesiunii, a avut loc festivitatea decernării premiilor Academiei Republicii Socialiste România pe anii 1969, 1970, 1971 și 1972. Valoarea și numărul lucrărilor premiate de secția de științe chimice ilustrează pregnant avîntul științei chimice românești contemporane, contribuția oamenilor de știință, a cercetătorilor și a specialiștilor la îmbogățirea patrimoniului nostru profesional, la dezvoltarea economică și socială a patriei noastre socialiste. Lucrările care s-au bucurat de această înaltă distincție au fost:

1969

Premiul « Gheorghe Spacu » — Lucrarea: « Contribuții la studiul absorbției gazelor pe metale » autori: *N. Ionescu, M. Vass.*

Premiul «Nicolae Teclu» — a) Lucrarea « Contribuții la studiul mecanismului oxidării hidrocarburilor și a compușilor oxigenați cu clorură de cromil » — autor *A. Ghenciulescu.* b) Lucrarea — « Contribuții la polimerizarea, copolimerizarea și compatibilitatea în sisteme omogene pe bază de acrilonitril pentru obținerea de soluții filabile » — autori: *I. Vlagiu, C. Vasile, S. Ioan, N. Asandei, I. A. Schneider.*

1970

Premiul « Gh. Spacu » — Grupul de lucrări privind studiul proprietăților topiturilor metalice (difuzie, densitate, viscozitate, putere termoelectrică) și al aplicațiilor în procese chimice și electrochimice industriale — autor *N. Petrescu.*

Premiul « N. Teclu » — a) Grupul de lucrări privind sinteza de benzociclobutadiene împiedicate steric — autor: *D. Constantinescu.* b) Lucrarea: « Contribuții la teoria cinetică a degradării termice a polimerilor ». Autor: *N. Hurduc.*

1971

Premiul « Gh. Spacu » — a) Lucrarea « Obținerea anilinei prin reducerea catalitică a nitrobenzenului » autori: *J. Herșcovici, A. Pîrvulescu, T. Bota,* T. Petrișor, *C. Craiu, M. Duvalma.* b) Grupul de lucrări privind echilibre termice de faze în sisteme oxidice — autori: *R. Dinescu, M. Zaharescu, A. Bărbulescu, M. Keul.*

Premiul « N. Teclu » — a) Grupul de lucrări polimeri heterocicli — autori: *M. Brumă, I. Stoicescu-Crivetz, G. Neamțu, E. Măntăluță, Gh. Mandric.* b) Grupul de lucrări privind condensări de acizi nesaturați cu benzen catalizate de clorură de aluminiu — autori: *A. M. Glatz, A. C. Răzuș.*

1972

Premiul « Gh. Spacu » — a) Lucrarea « Erbicide pentru agricultură de tip 2,4—diclorfenoxiacetat de dimetilamină de n-butil » Autori: *A. Velniceriu, A. Ștefănescu.* b) Grupul de lucrări privind studiul proprietăților termice și termodinamice ale oxizilor de uraniu — autori: *S. M. Tănăsescu, M. Ciopec.*

Premiul « N. Teclu » — a) Lucrarea « Polimeri epoxidici » — autori: *F. Stoenescu, I. Branișteț P. Saviani.* b) Grupul de lucrări din domeniul polimerilor acetilenici — autori: *S. Dumitrescu, T. Lixandru.*

Recenta sesiune extraordinară a Academiei constituie un punct de plecare pentru o etapă nouă a vieții noastre academice, etapă pe care o dorim glorioasă pentru știința și cultura românească, încărcată de rezultate prețioase și prețuite.

A. Ţ. Badev, D. I. Dimitrov şi V. Z. Anghelov*

Oxidarea cu aerul a α-metilstirenului în fază lichidă, în prezenţa promotorilor de bor

Combinaţiile oxigenate ale produsului petrochimic α-metilstiren prezintă un interes deosebit sub aspect tehnologic, datorită, pe de o parte, însuşirii lor deosebite de a reacţiona şi, pe de altă parte, deficitului existent în prezent.

Sub acest aspect, oxidarea în fază lichidă, în prezenţa unor promotori catalitici corespunzători, are o importanţă deosebită pentru viitor.

Procesul oxidării α-metilstirenului a fost studiat amănunţit, cu scopul de a observa formarea produselor primare în oxidat.

Mayo şi Miller [1—3] au stabilit că, prin adăugarea de săruri metalice cu valenţă variabilă şi în prezenţă de iniţiatori (nitrili), se obţin, în intervalul de temperaturi 50—90°C, în prezenţa oxigenului, cu rezultate foarte bune, peroxizi. La o presiune a oxigenului de 100 mm Hg s-a stabilit că reacţia de oxidare este de 10^7 ori mai rapidă decît cea de polimerizare.

Cercetările au arătat că procesul este favorizat pînă la presiuni ale oxidantului de 800 mm Hg.

Au fost făcute cercetări în această direcţie şi cu privire la formarea tropenalului şi a acidului tropenic în mediu de tribrompropan [4, 5]. S-a urmărit pînă la un anumit grad oxidarea α-metilstirenului şi a izomerilor săi, în legătură cu efectul existenţei tensiunii de suprafaţă, datele respective nu sînt însă complete [9].

În cadrul acestei lucrări se prezintă cercetarea oxidării în fază lichidă a α-metilstirenului în prezenţa tri-*n*-propilboratului, în cantitate de 5% gr., în raport cu acidul boric. Catalizatorul a fost ales pe baza rezultatelor bune obţinute la oxidarea în fază lichidă în aer a metiloleatului, α-olefinelor superioare etc. [6, 7, 12, 16, 18].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

α-Metilstirenul necesar experimentărilor a fost separat printr-o prelucrare corespunzătoare din fracţiune α-metilstirenică — produs rezidual la fabricarea fenolului prin metoda cumol [8]. Analiza cromatografică a indicat o puritate a produsului de 98%, conţinutul de fenol mai mic de 0,1% fiind determinat colorimetric.

Cercetările au fost efectuate într-un reactor discontinuu, cu barbotare, care a permis oxidarea a 50 g olefină, în două etape, cu variaţia necesară a debitului şi a temperaturii (t = 80°C, B = 300—700 l/kg.h; t = 80 — 120°C, B = 600 l/kg.h), timpul de oxidare fiind de 6 ore.

Cu ajutorul probelor luate s-a făcut analiza grupelor funcţionale, analiză care a constat în determinarea indicilor de acid (Kc), de ester (Ec), de carbonil (Kbc), de oxigen (Okc), de hidroxil (Hc) şi de iod (Ic) [11].

Analiza rezultatelor

Analiza şi corelarea datelor cinetice pentru ambele regimuri a permis să se stabilească următoarele:

A. Creşterea debitului şi a temperaturii favorizează formarea de acizi.

La acelaşi regim, valorile minime şi maxime pot determina participarea acestor produse la alte procese diferite de cel de oxidare.

Cea mai ridicată valoare (Kc = 35—45 mg KOH/g) se obţine la debite de 500—600 l/kg, la timp de 5—6 ore şi la temperaturi de 110—120°C.

B. Nu se observă o abatere de la tendinţa generală de creştere a cantităţii de esteri cu creşterea debitului şi temperaturii. Totuşi, au fost observate variaţii ale indicelui de ester.

Este posibilă formarea în timp a esterilor oxigenaţi instabili, care, prin descompunere, duc la restabilirea dublei legături.

Se poate spune cu certitudine că creşterea debitului, spre deosebire de temperatură, favorizează în mare măsură formarea esterilor. La 300 l/kg.h şi t = 80°C, Ec atinge valoarea de 45 mg KOH/g.

C. Urmărind indicele de carbonil (fig. 1) se observă că, după circa trei ore, panta curbelor creşte şi, după cinci ore, toate curbele capătă un caracter uniform.

Trebuie menţionat că valorile mărimii Kbc sînt cuprinse între 10—40 mg KOH/g, valoarea 40 mg KOH/g fiind obţinută după şase ore, la debitul de 400 l/kgh. Temperatura influenţează puternic formarea carbonililor.

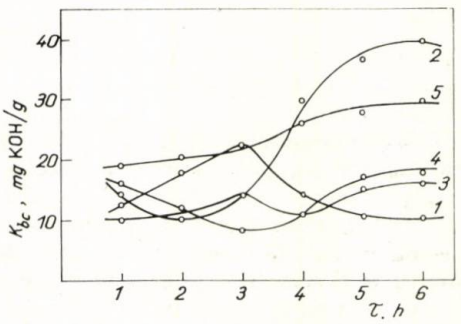


Fig. 1. Variaţia indicelui de carbonil în funcţie de timp, la oxidarea în fază lichidă a α — metilstirenului în prezenţa tri-*n*-propilboratului.
Curbele: 1, 2, 3, 4, 5—80, 90, 100, 110 şi 120°C.

* Institutul superior de chimie industrială şi metalurgie, Sofia — Bulgaria.

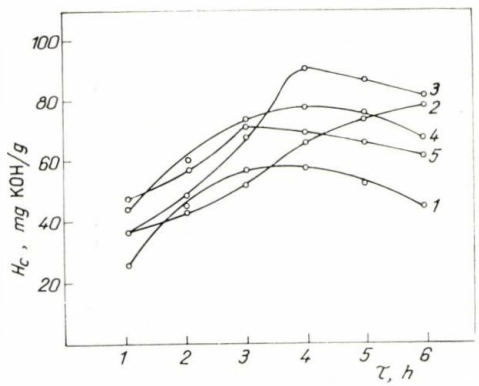


Fig. 2. Variația indicelui de hidroxil în funcție de timp, la oxidarea în fază lichidă a α-metilstirenului în prezența tri-*n*-propilboratului la diferite temperaturi.
Curbele *1*, *2*, *3*, *4*, *5* — 80, 90, 100, 110 și 120°C.

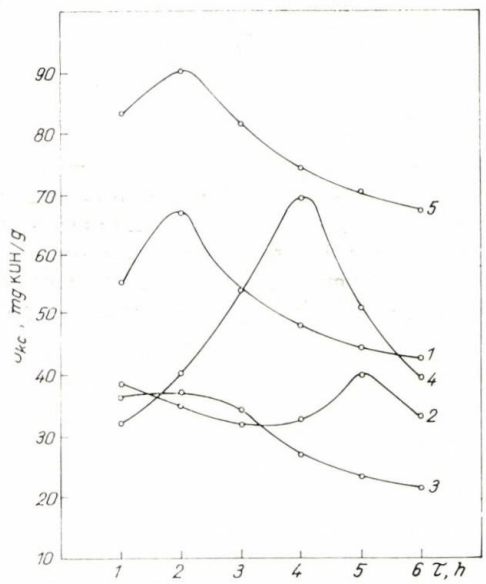


Fig. 3. Variația indicelui de oxigen în funcție de timp, la oxidarea în fază lichidă a α-metilstirenului în prezența tri-*n*-propilboratului la diferite debite.
Curbele *1*, *2*, *3*, *4*, *5*, — 300, 400, 500, 600 și 700 l/kg.h.

D. Se obțin cantități însemnate de compuși hidroxilați (70 mg KOH/g) după patru ore, debitele care favorizează aceasta fiind 500—600 l/kg.h.

Debitele mai mari de 600 l/kg.h deplasează punctul maxim obținut după circa două ore, dar valoarea sa este mai mică. Ridicarea temperaturii pînă la o anumită valoare influențează în sens pozitiv obținerea compușilor hidroxilați, după care aceștia se transformă în carbonili.

E. Oxidarea α-metilstirenului fără formarea de compuși hidroxilați este în legătură și cu formarea oxizilor. Se obține un indice ridicat de oxigen (90 mg KOH/g) la 700 l/g.h, dar și la debite de 400—600 l/kg.h valoarea sa este mare (65—70 mg KOH/g).

Valoarea indicelui Okc corespunde scăderii indicelui de iod. În legătură cu aceasta, s-a stabilit că, în anumite condiții, cea mai mare parte a dublelor legături este folosită la formarea oxizilor, iar grupa hidroxilică se formează la atomul de carbon aparținînd dublei legături.

În același timp, în aceste condiții, obținerea carbonililor și acizilor este mică (20 mg KOH/g). Totodată, debitul cel mai corespunzător, menținut constant la ridicarea temperaturii, este 600 l/kg.h.

Cinetica formării compușilor oxigenați și hidroxilați (fig. 2 și 3) se caracterizează prin prezența unor maxime ale curbelor respective.

Cele mai indicate sînt temperaturile în intervalul 90—100°C. Valorile maxime obținute sînt Hc = 92,4 și Okc = 79,3 mg KOH/g.

Prin compararea curbelor respective ale mărimilor Okc și Hc, s-a stabilit că valorile lor maxime se suprapun numai la debite ridicate, și anume, B = 700 l/kg.h, τ = 2 h; B = 600 l/kg.h și τ = 4 h.

F. Valoarea indicelui de iod corespunde creșterii indicelui de oxigen. Cea mai importantă descreștere a mărimii Ic se obține în primele două ore de la începutul introducerii aerului, după care rămîne aproximativ constantă. Se observă scăderi importante ale mărimii Ic la debite de 500—700 l/h. Probabil și aici, ca și în cazul stirenului [7], are loc, după două ore, procesul de distrugere al polimerilor peroxidici

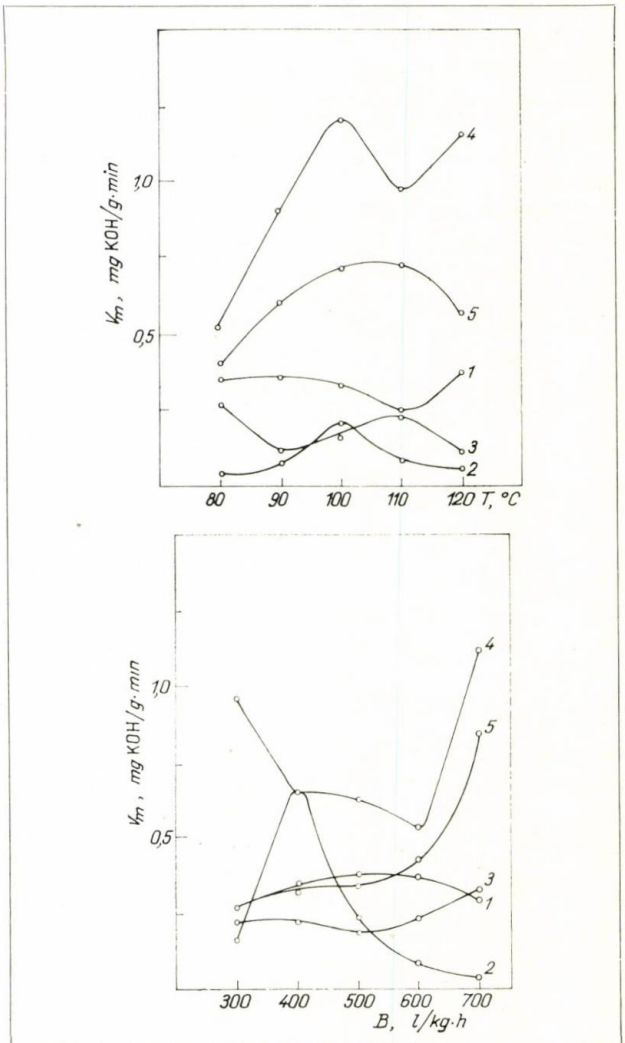


Fig. 4 și 5. Variația vitezei medii de formare a grupelor funcționale în intervalul de timp 0—1 oră de la introducerea aerului în funcție de debitul de aer și de temperatură.
Curbele *1*, *2*, *3*, *4*, *5* — formarea: carbonililor, esterilor, acizilor, oxizilor și alcoolilor.

cu refacerea parțială a multiplelor legături, procesul nefiind pînă în prezent bine studiat.

Scăderea bruscă în timpul primei ore de oxidare a dus la studiul vitezelor medii în legătură cu formarea grupelor funcționale respective care conțin oxigen (mg KOH/g.min) ca o funcție de debit și temperatură (fig. 4 și 5), pentru valori la care apar unele deosebiri importante.

În timp ce creșterea debitului peste 300 l/kg.h face ca mărimea Hc să treacă printr-un minim, creșterea temperaturii pînă la 100°C favorizează formarea grupei OH, apoi la 110°C se observă un minim local, după care crește din nou.

Debitele mari contribuie la creșterea continuă a concentrației de oxizi și carbonil, în timp ce temperaturile ridicate sînt în acest sens nefavorabile.

Debitele și temperaturile moderate favorizează formarea esterilor și acizilor.

În afară de aceasta, s-a stabilit că, în cazul oxidării α-metilstirenului la toate temperaturile considerate, selectivitatea relativă la oxizi scade în timp, dar ca valoare este de același ordin cu selectivitatea relativă la compușii hidroxilați.

Valorile lor maxime sînt în jurul valorii 0,7.

Oxidatul format în regimul cel mai favorabil pentru obținerea grupei OH a fost separat prin cromatografie în fază gazoasă (fig. 6), în următoarele condiții:

— temperatura: 80—270°C;

— faza: polimer siliconic impregnat pe chromosorb;

— gazul purtător: azotul;

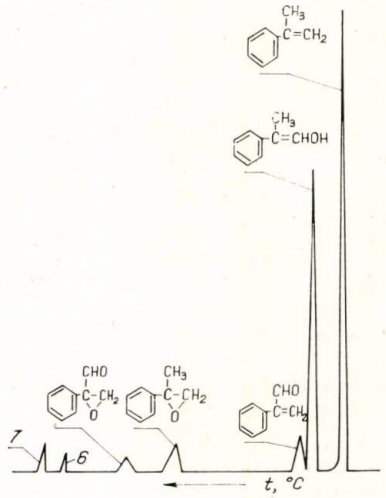


Fig. 6. Cromatograma în fază gazoasă a oxidatului îmbogățit în compuși hidroxilați obținut la oxidarea α — metilstirenului.

(Produsele 5 și 6 sînt produse cu temperatura de fierbere mai mare de 270°C).

— viteza purtătorului gazos: 50 ml/min.

Compușii neidentificați au fost numai cei carboxilați care în cursul separării se descompun și necesită o esterificare preliminară și unele produse cu temperatura de fierbere mai mare de 270°C, care, după toate probabilitățile, sînt produse cu structură de polimeri.

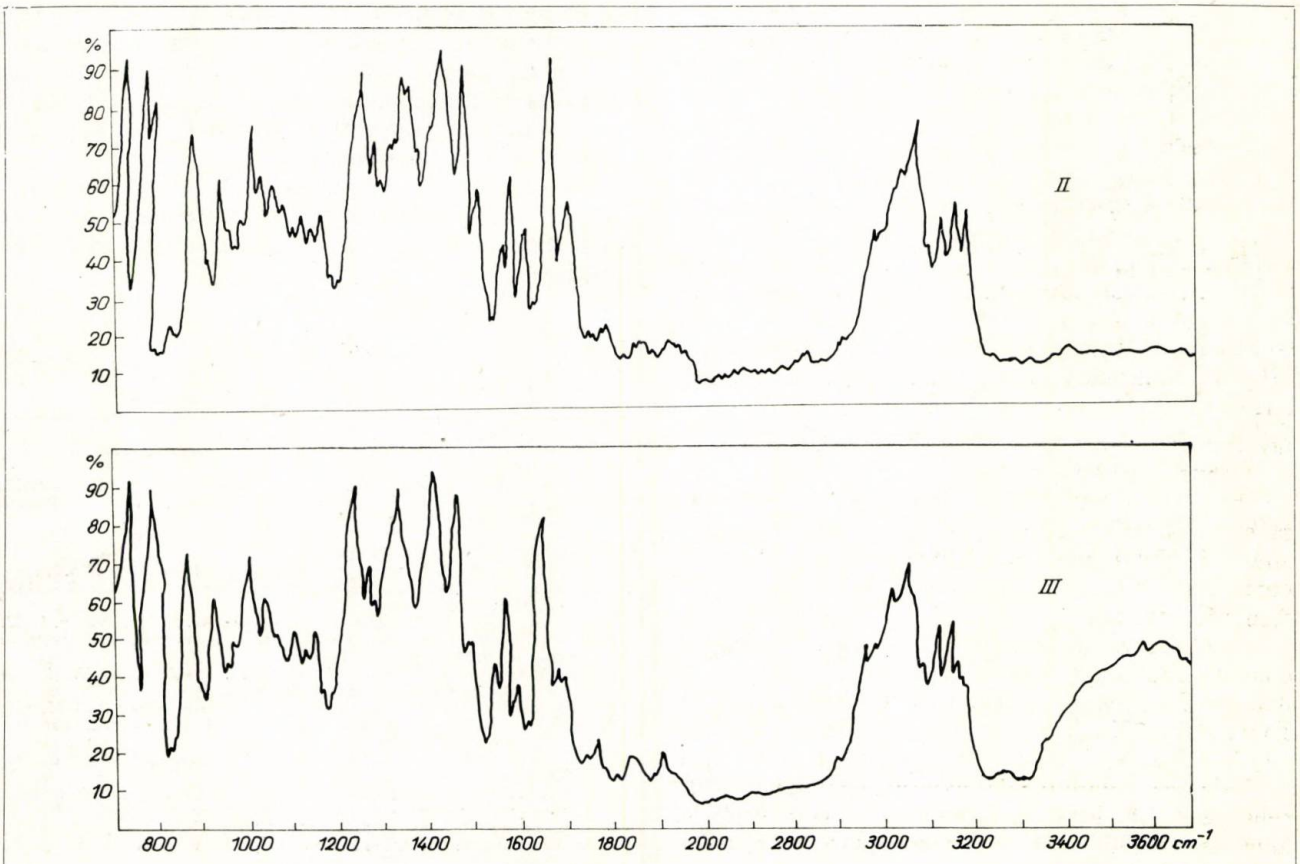


Fig. 7. Spectrele în infraroșu în strat subțire de oxidat nehidrolizat (II) și hidrolizat (III) în domeniul optimului pentru compușii hidroxilați.

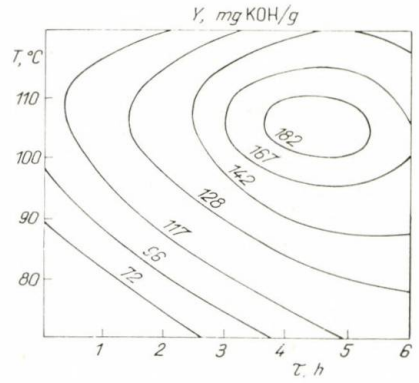


Fig. 8. Diagrama randamentului total de compuşi oxigenaţi şi hidroxilaţi $y = f(t, \tau)$ pentru oxidarea α-metilstirenului.

Produsele au fost identificate şi prin metoda rezonanţei magnetice nucleare.

O interpretare suficient de interesantă a fost făcută cu ajutorul spectrului în infraroşu în strat subţire (fig. 7) pentru oxidantul nehidrolizat (II) şi hidrolizat (III).

Compararea celor două spectre a permis să se confirme că partea cea mai importantă a alcoolilor din oxidat se află sub formă de ester al borului, fiind în continuare protejaţi de oxidare. În oxidatul hidrolizat există o variaţie importantă a valenţei grupei OH în intervalul 3 300—3 600 cm^{-1}.

Analizînd problemele expuse pînă aici, poate fi considerat următorul mecanism al procesului:

Se remarcă lipsa variaţiilor caracteristice grupei OH în spectrul de rezonanţă magnetică nucleară, în ciuda faptului că temperatura de oxidare nu permite evaporarea propanului în timpul procesului. În consecinţă, esterul boric are o acţiune de dirijare a procesului pînă la compuşi hidroxilaţi, însă fără a avea loc efectul preesterificării.

Aceasta înseamnă că stabilitatea alcoolilor la oxidarea ulterioară este rezultatul unui alt mecanism de protecţie al esterului boric şi, după toate probabilităţile, prin formarea complexului.

Reacţia de formare a compusului Ar CH = CH—OH este confirmată şi de datele analizei termodinamice.

Cu datele experimentale obţinute pentru randamentul total de oxizi şi alcooli (Y) s-a efectuat analiza statistică în regresie: $y = f(t,\tau)$ [19, 20]. Relaţia de regresie obţinută:

$$y = 198{,}13 + 16{,}28\ t + 28{,}47\tau - 0{,}12\ t\ \tau - 0{,}08\ t^2 - 3{,}19\ \tau^2.$$

cu parametrii:

$\sigma^2 = 21{,}56$	F. calc. = 10,21
$\sigma = 4{,}64$	
$\alpha = 0{,}9247$	F. tab. = 2,81
$P = 0{,}95$	F. calc. > F. tab.

a permis să se stabilească faptul că cea mai importantă influenţă asupra procesului o are timpul, urmînd temperatura şi debitul care influenţează aproximativ similar procesul.

σ^2 este abaterea medie pătratică a datelor experimentale;

σ — dispersia datelor experimentale;

P — probabilitatea;

α — parametru care indică procentul din datele experimentale pentru y care corespund intervalului veridic de regresie.

Din diagrama din figura 8 s-a determinat zona cea mai favorabilă pentru procesul de oxidare: t = 100 — 110°C, B = 600 l/kg.h şi timpul = 270—330 min.

Obţinerea oxizilor şi alcoolilor α-metilstirenului are mari posibilităţi industriale.

Introducerea esterului boric influenţează favorabil atît randamentul de oxizi şi alcooli, cît şi limitarea polimerizării termooxidative obişnuite.

Concluzii

Pentru oxidarea în fază lichidă cu aer în prezenţa promotorilor de bor s-a folosit α-metilstirenul, separat din fracţiunea metilstirenică de la fabricarea fenolului prin metoda cumol.

Prin varierea debitului de oxidant şi a temperaturii s-a observat formarea de compuşi oxigenaţi şi hidroxilaţi. Cele mai favorabile au rezultat că sînt temperaturile de 90—100°C şi debitele de 600—700 l/kg.h.

Formarea grupelor oxi şi hidroxil s-a corelat cu descreşterea indicelui de iod şi cu creşterea celorlalţi indici funcţionali.

Pe baza analizei efectuate cu metode fizice s-a propus schema cea mai probabilă a formării principalilor produşi ai procesului de oxidare.

Valorile rezultate ale randamentelor totale de oxizi şi de alcooli în funcţie de temperatură şi de timp au fost prelucrate cu calculatorul electronic, obţinîndu-se un model complet pătratic. S-a stabilit că, cea mai importantă influenţă la formarea acestor compuşi o are timpul, iar temperatura şi debitul au, în această privinţă, influenţe similare.

A fost construită diagrama pentru randamentul total de oxizi şi de alcooli şi s-a determinat zona cea mai favorabilă pentru desfăşurarea procesului de oxidare.

Bibliografie

1. Mayo, F. R. şi Miller, A. A. J. Amer. Chem. Soc., **78**, nr. 5, 1956, p. 1 017, 1 023.
2. Mayo, F. R. J. Amer. Chem. Soc., **50**, nr. 10, 1958, p. 2 465.
3. Mayo, F. R. şi Miller, A. A. J. Amer. Chem. Soc., **80**, nr. 10, 1958, p. 2 480.
4. Kemp, T. J. şi Waters, W. A. J. Amer. Chem. Soc., 1964, p. 1 192—1 198.
5. Kemp, T. J. şi Waters, W. A. J. Chem. Soc. 1964, p. 1 610—1 622.
6. Dimitrov, D. I., Angelov, V. Z. şi Badev, A. T. Revista de chimie, **23**, 1972, p. 9.
7. Dimitrov, D. I., Badev, A. T. şi Angelov, V. Z. Monatshefte f. Chemie, 1973 (sub tipar).
8. Şatalov, B. P. şi Velikanova, L. V. Him. prom. ct. 530, 1961.
9. Poluektov, V. A. şi Kulikova, N. V. DAN U.R.S.S., **189**, nr. 3, 1969, p. 573.
10. Chevrian, C. Rev. Inst. Frans. Petrole, **21**, nr. 10, 1966, p. 1 488.
11. Guglielmo, M. Micrometodî per l'indentificatione di sostanze organiche, Rieti, Tip. Nobili, 1963.
12. Dimitrov, D. I., Angelov, V. Z., Badev, A. T. şi Badeva, V. V. Revista de chimie, **24**, nr. 2, 1973.
13. Kern, W. şi Willersionos, H. Makromolek. Chem., **1**, 1955, p. 1.
14. Bateman, L., Hughes, H. şi Moris, A. Dusc. Faraday, Soc. nr. 14, 1953, p. 190.
15. Denisov, E. T. Okislitelnie proţessî v organicescom sinteze, izd. BHTI, Sofia, 1970.
16. Dimitrov, D. I., Badev, A. T. şi Angelov, B. Z. Naţionalen simpozium na mladite naucinîi rabotniţi, Sb. dokladi, Sofia, 1972.
17. Bateman, L. Quaert. Rev. nr. 8, 1954, p. 147.
18. Angelov, V. Z., Dimitrov, D. I. şi Wutschkov, I. N. Chemische Technik, 1973, (sub tipar).
19. Volk, W. Applied statistics for engineers, Mill. Gr-Hill Book, Company, New York, 1968.
20. Ruzinov, L. R. Statisticeskie metodî optimizaţii himiceskih proţesov, Izd. Nauka, Moskva, 1972.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

B. Alexic*

Cercetări privind rezistenţa mecanică a catalizatorilor

În cursul sintezei industriale, al prelucrării şi al funcţionării catalizatorului, rezistenţa mecanică a acestuia este influenţată apreciabil de un mare număr de condiţii diferite.

Din această cauză, se depun eforturi pentru reglarea rezistenţei mecanice a catalizatorilor în cursul preparării lor şi pentru perfecţionarea metodelor cu ajutorul cărora să se poată determina cu suficienta precizie rezistenţa mecanică a catalizatorilor şi influenţa diferiţilor factori asupra variaţiei acesteia.

Deşi catalizatorii care se folosesc în diferitele procese se deosebesc mult între ei prin proprietăţile fizico-chimice, deocamdată, nu există o metodă universală pentru determinarea rezistenţei mecanice a catalizatorilor. Din această cauză, în prezent, în laboratoarele de cataliză se folosesc diferite metode în funcţie de necesitate, posibilităţi şi de gradul de dezvoltare al nivelului ştiinţific de cercetare a rezistenţei mecanice. Existenţa de metode diferite face imposibilă alegerea catalizatorului optim numai prin corelarea datelor de rezistenţă mecanică şi complică corelarea rezultatelor de cercetare fundamentală necesară pentru studiul catalizei eterogene.

Scopul acestei lucrări este expunerea sumară a activităţii sectorului de cataliză din Institutul de chimie, tehnologie şi metalurgie (IHTM) din Belgrad, în domeniul cercetării rezistenţei mecanice a catalizatorilor.

Pornind de la experienţa pozitivă privind metoda de cercetare a rezistenţei mecanice a catalizatorilor, pînă în prezent [1—7], au fost elaborate, în cadrul sectorului de cataliză — IHTM, cîteva metode de cercetare a rezistenţei mecanice a catalizatorilor, cu scopul determinării posibilităţilor de cercetare ale diferitelor aspecte ale acesteia la sarcină statică în condiţii obişnuite atmosferice, în condiţii de reacţie şi la sarcină dinamică.

Elaborarea metodei pentru cercetarea rezistenţei la uzură constituie o etapă viitoare a programului propus.

Pentru studiul static au fost elaborate două variante ale metodei:

În figura 1 este prezentată prima variantă a instalaţiei, constînd dintr-o presă de laborator hidraulică cu presiune maximă de lucru pînă la 150 kgf/cm², pregătită pentru măsurarea rezistenţei mecanice a catalizatorilor duri.

Pentru pistonul mobil inferior au fost confecţionate accesorii suplimentare care fac posibilă măsurarea rezistenţei mecanice a diferitelor tipuri de catalizator. La partea superioară a fost prevăzut un suport cu articulaţie mobilă care dă posibilitatea granulei să se aşeze cu întreaga suprafaţă, chiar atunci cînd suprafaţa sa este oblică. Măsurătorile au fost citite la un manometru cu potenţiometru conectat la un înregistrator automat. În acest mod, a fost posibil să se obţină o imagine completă a sarcinei şi a sfărîmării catalizatorului.

În figura 2 este prezentată diagrama de cercetare a unui catalizator din comerţ.

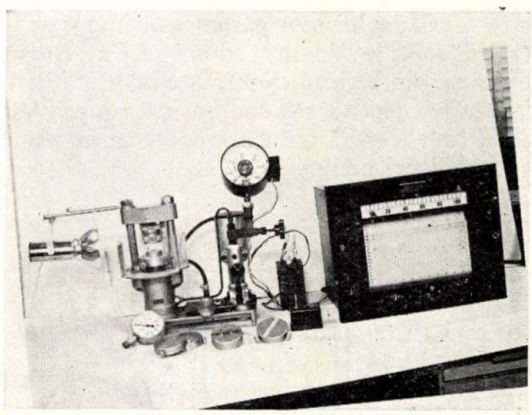


Fig. 1. Instalaţia pentru măsurarea rezistenţei statice a catalizatorilor la sfărîmare.

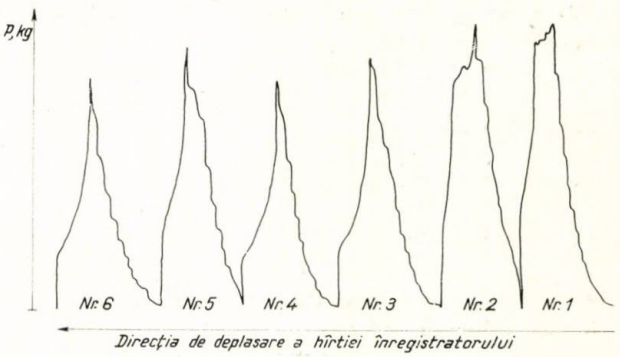


Fig. 2. Diagrama sarcinei asupra particulei de catalizator prin metoda statică de cercetare a rezistenţei mecanice.

* Institutul pentru chimie, tehnologie şi metalurgie — Sectorul de cataliză, Belgrad

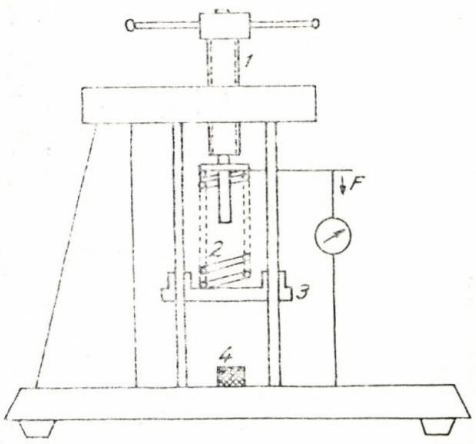


Fig. 3. Schema instalației pentru măsurarea rezistenței mecanice a catalizatorilor la sarcină de lungă durată.

Înălțimea extremului curbei corespunde valorii minime a efortului de distrugere a granulei. Cunoscînd viteza de deplasare a hîrtiei înregistratorului și înălțimea ordonatei, se poate determina viteza de ridicare a pistonului. Cercetarea diagramei mai duce, printre altele, și la o imagine a desfășurării procesului de supunere la sarcină a particulei de catalizator și a reproducerii condițiilor de lucru și a datelor obținute.

La această metodă este cunoscut că viteza de ridicare a pistonului este parametrul important care poate influența valoarea numerică a rezistenței mecanice și, din această cauză, este necesară determinarea acestei dependențe sau găsirea domeniului de viteze la care această influență poate să fie neglijată, prin determinări preliminare.

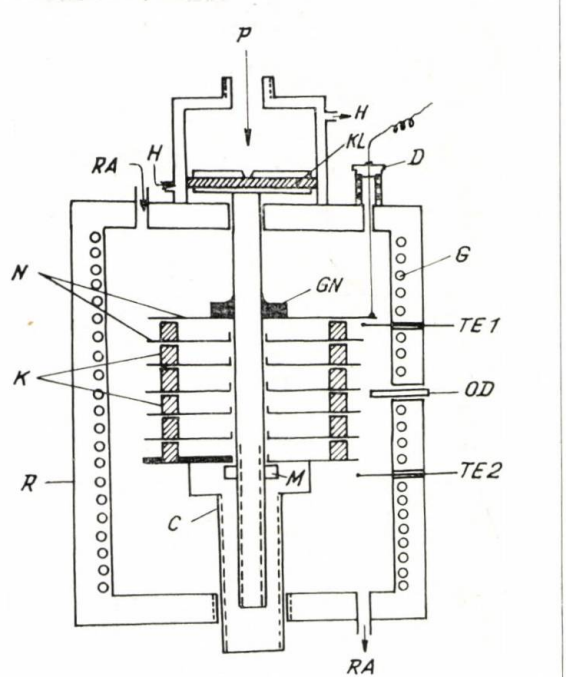


Fig. 4. Schema instalației pentru cercetarea rezistenței mecanice a catalizatorilor în mediu de reacție.

Principiul acestei metode și tehnica de măsurare sînt simple, dar, cu toate acestea, este important să se acorde atenție următorilor parametri: suprafața supusă la sarcină a particulei, omogenitatea de supunere la sarcină a acestei suprafețe, viteza de ridicare a pistonului și durata de supunere la sarcină. De determinarea exactă a acestor parametri depinde precizia și reproductibilitatea măsurărilor.

Cea de a doua variantă a metodei statice a fost folosită pentru cercetarea catalizatorilor cu rezistență mecanică mai mică și pentru determinarea rezistenței mecanice a catalizatorilor la sarcină de lungă durată. Vederea instalației este arătată în figura 3.

Instalația este constituită dintr-o tijă care, prin înșurubare, apasă asupra unui arc și acesta, la rîndul său, apasă asupra suportului și supune catalizatorul la sarcină. Înlocuind arcul cu un altul care are forță și elasticitate diferite, se obține o altă solicitare a particulei de catalizator. Pentru această instalație au fost făcute arcuri cu sarcini maxime cuprinse între 2 și 50 kgf/cm^2.

Prin măsurători preliminare au fost determinate variațiile forței, în funcție de comprimarea arcului. Gradul de comprimare s-a măsurat cu un indicator și din curbele de măsurători preliminare s-au obținut valorile forțelor aplicate.

În cazul cercetării rezistenței în timp, particulele au fost supuse la o sarcină dată. După un timp determinat, care corespunde începerii sfărîmării, se stabilește un contact la un contor prevăzut și cu semnalizarea acustică a sfărîmării.

Instalația cu arc nu este complicată, dar este: deosebit de important ca arcurile să fie confecționate din materiale de calitate superioară bine prelucrate și cu variație liniară a lungimii, în funcție de efort. Arcurile trebuie să aibă o elasticitate bună, de durată și fără schimbarea caracteristicilor sale. Controlul vitezei de supunere la sarcină este greu de realizat la această instalație. Cu toate acestea, metoda este indicată pentru estimarea rezistenței în timp a particulei de catalizator.

Rezistența mecanică în mediu de reacție și la temperatură ridicată a fost cercetată în instalația prezentată schematic în figura 4.

Elementele mobile cu trei brațe (N), care sînt așezate unul peste altul, se umplu cu catalizator. Cu ajutorul pistonului (KL) și a elementului mobil superior (GN) se realizează apăsarea asupra celorlalte elemente mobile care conțin catalizatorul. Ultimul element mobil se sprijină pe suportul (C), a cărui înălțime poate fi reglată corespunzător. Presiunea (P) asupra pistonului se realizează pneumatic și se reglează cu ajutorul unui dispozitiv. Elementul mobil cu catalizatorul și pistonul se introduc într-un reactor care poate fi încălzit pînă la 500°C.

Temperatura maximă și viteza de încălzire se reglează cu ajutorul unui regulator cu program.

Sfărîmarea diferitelor granule de catalizator în reactor se înregistrează la un cuptor cu lămpi decatronice. Principiul de înregistrare constă în faptul că fiecare sfărîmare a granulei de catalizator determină deplasarea elementului mobil prevăzut cu un contact și schimbarea de poziție a acestuia determină un semnal la lampa decatronică.

În acest mod, a fost posibilă observarea și înregistrarea sfărîmării particulelor de catalizator. Aspectul exterior al elementului mobil care conține particulele de catalizator este prezentat în figura 5.

Elementele mobile menționate au fost prevăzute să servească la cercetarea catalizatorului pentru conversia cu vapori de apă a gazului natural.

Pentru alți catalizatori se folosesc alte elemente mobile.

Vederea generală a instalației este prezentată în figura 6.

Această metodă permite cercetarea influenței diferiților factori asupra rezistenței mecanice în mediu de reacție. Instalația trebuie în continuare să fie perfecționată, în sensul lărgirii posibilităților de măsurare a catalizatorului de formă și dimensiuni diferite. Contoarele actuale dau posibilitatea înregistrării numărului particulelor de catalizator care se sfărîmă, dar se fac în continuare eforturi în direcția realizării de contoare care să indice exact care dintre particulele de catalizator se distrug.

Pentru cercetarea dinamică a rezistenței mecanice a fost realizată instalația arătată în figura 7.

Instalația constă dintr-o masă-bloc pe care se așează particulele, dintr-un montant și dintr-un tub gol polizat interior. Tubul este prevăzut cu orificii la distanță de 2,5 cm. unul de celălalt, care permit coborîrea unei greutăți de la diferite înălțimi prin scoaterea din orificiu a unei mici tije.

Înălțimile de cădere au putut fi alese între 0 și 125 cm. A fost pregătită o garnitură de 12 greutăți diferite. Greutățile confecționate din oțel inoxidabil

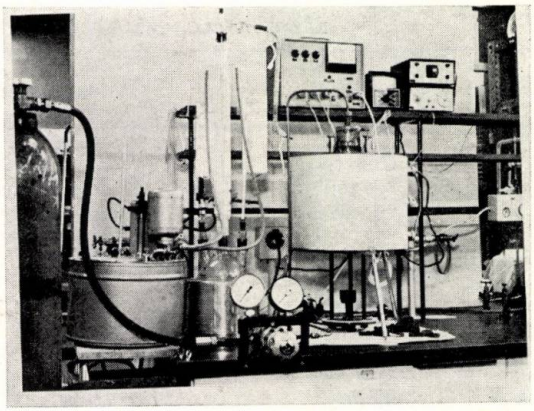


Fig. 6. Vederea de ansamblu a dispozitivului pentru cercetarea rezistenței mecanice în mediu de reacție.

au fost de formă cilindrică, goale, uniform șlefuite și au avut suprafața inferioară ecruisată.

Alegînd, după voie, înălțimea de cădere a greutății și respectiv masa acesteia, se poate obține un diapazon larg de energii de lovire, pînă la aproximativ 12 kgf/cm^2.

Instalația pentru metoda dinamică este constructiv simplă, dar deosebit de importante sînt condițiile de desfășurare ale măsurătorilor, și anume: determinarea exactă a masei și înălțimii la care se află greutatea, determinarea domeniului de înălțimi în care rezistența mecanică depinde numai de energia de lovire a greutății (dacă există un asemenea domeniu), repro-

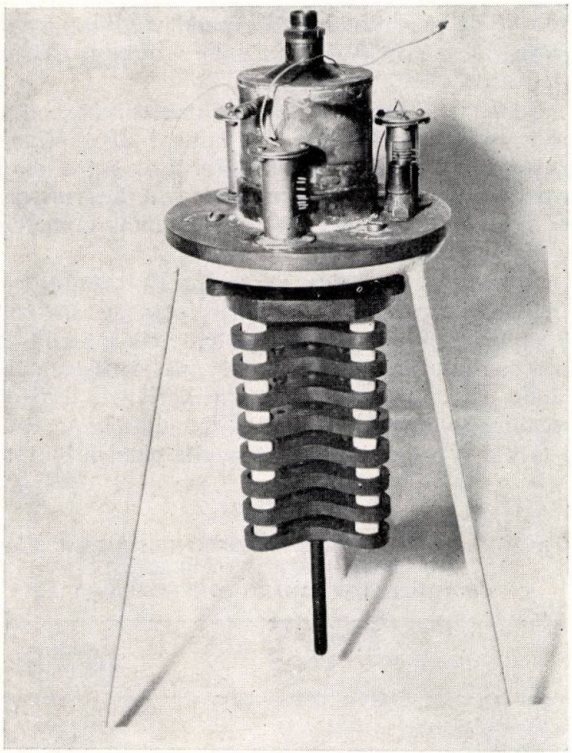


Fig. 5. Vederea exterioară a elementului mobil pentru măsurarea rezistenței mecanice a catalizatorilor în mediu de reacție.

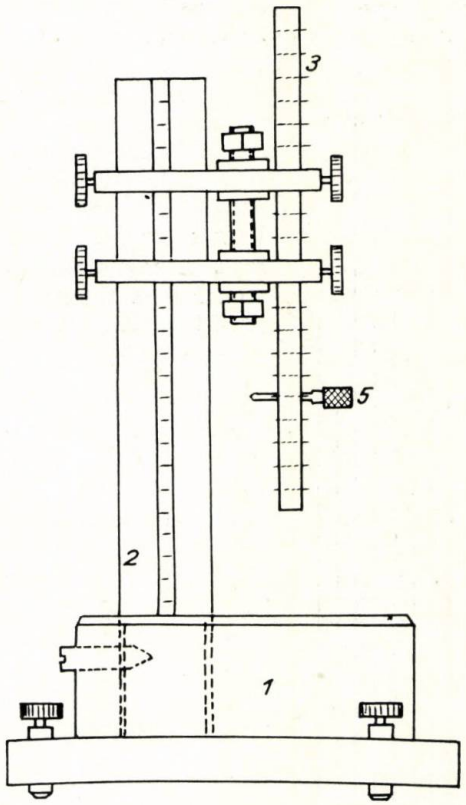


Fig. 7. Schema instalației pentru determinarea rezistenței mecanice prin metoda dinamică.

Tabela 1

REZULTATELE CERCETĂRII REZISTENȚEI MECANICE PRIN METODA STATICĂ

Numărul mostrei	Reacția	Forma și dimensiunile mostrelor	$\bar{p}$, kgf/cm² prin metoda cupresă	$\bar{p}$, kgf/cm² prin metoda cu arc
1	Conversia	∅ 19/9 × 10 inel	267	—
2	metanului	∅ 16/6 × 16 inel	1320	—
3	cu vapori	∅ 16/6 × 10 inel	483	—
3 a	de apă	∅ 16/6 × 10 inel	32	—
4	Conversia	6 × 6 tabletă	283	84
5	oxidului	4,5 × 4,5 tabletă	166	82
6	de	6 × 6 tabletă	71	19
7	carbon	5 × 5 tabletă	148	55
8	Sinteza	5 × 5 tabletă	430	209
8 a	metano-	9 × 10 tabletă	114	65
9	lului	6 × 6 tabletă	425	187
10		5 × 5 tabletă	486	234
11		5 × 5,5 tabletă	834	319

ductibilitatea traiectoriei greutății pînă în momentul lovirii particulei, suprafața de lovire a particulei etc.

Metodele expuse au fost folosite în această fază de lucru la catalizatori pentru conversia metanului cu vapori de apă, la catalizatori pentru conversia oxidului de carbon și la catalizatori pentru sinteza metanolului.

În tabela 1 sînt prezentate rezultatele determinărilor rezistenței mecanice a catalizatorilor folosind metoda statică. Rezistența mecanică a fost exprimată ca o medie (din 30 de măsurători) a presiunii specifice minime $\bar{p}$ (kgf/cm²), la care a avut loc sfărîmarea particulei de catalizator.

Catalizatorii pentru conversia metanului au fost numerotați cu cifra de la 1 la 3 *a* și reprezintă produse ale diferitelor firme. Toate determinările au fost făcute în direcția paralelă cu axa cilindrului. Pentru comparare, s-a măsurat rezistența mecanică a mostrei 3 *a* la presiune asupra părții laterale a catalizatorului.

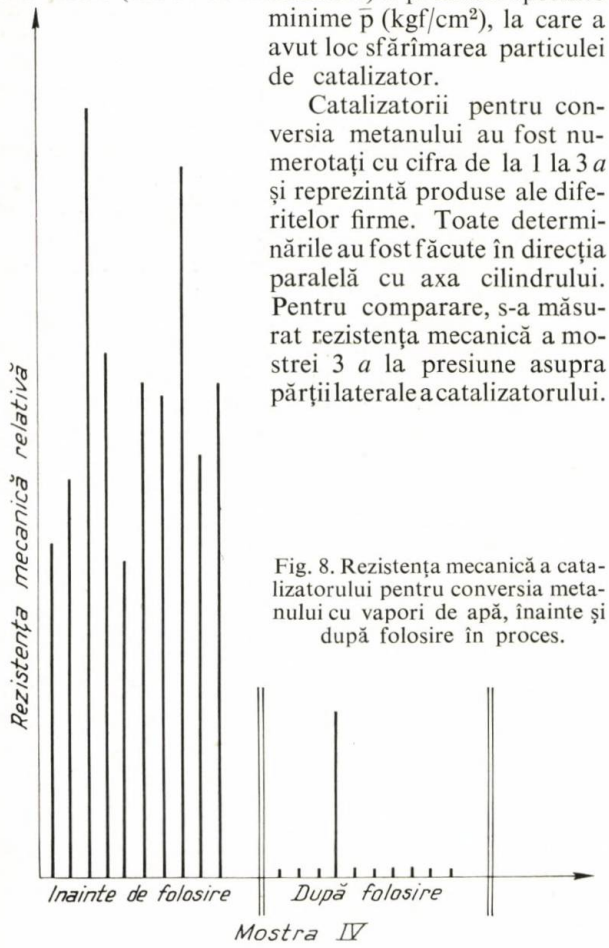


Fig. 8. Rezistența mecanică a catalizatorului pentru conversia metanului cu vapori de apă, înainte și după folosire în proces.

S-a confirmat o diferență foarte mare a rezistenței mecanice în cele două direcții la unul și același catalizator, rezistența „frontală" fiind 483 kgf/cm² și cea „laterală" numai 3 kgf/cm².

Mostrele de catalizator pentru conversia metanului au fost numerotate de la 4 la 7 și cele pentru conversia metanolului — cu 8 și 9. Catalizatorii cercetați au fost produse ale diferitelor firme, nefiind anterior folosiți în procese de reacție. Pentru comparare, una din mostre a fost cercetată după utilizare în procesul de sinteza metanolului (mostra 8).

În figura 8 sînt prezentate rezultatele determinărilor rezistenței mecanice ale catalizatorului pentru conversia metanului, înainte și după utilizarea în proces. Valorile de pe ordonată corespund valorilor maxime înregistrate automat și reprezintă rezistența mecanică relativă.

Rezultatele arată că se pot observa clar, cu ajutorul metodelor folosite, nu numai deosebirile de rezistență mecanică a catalizatorilor pentru diferite procese, dar și diferențele în cadrul fiecărei grupe de mostre cercetate, de proveniență comercială, diversă pentru unul și același proces.

Rezistența mecanică în mediu de reacție a fost cercetată pe catalizatori pentru conversia metanului cu vapori de apă. Au fost efectuate cercetări în legătură cu influența vaporilor de apă, amestecului de reacție și temperaturii asupra variației rezistenței mecanice a acestui catalizator. Rezultatele prezentate în tabela 2 reprezintă media a cîte cinci măsurători.

Tabela 2

REZULTATELE CERCETĂRII REZISTENȚEI MECANICE ÎN CONDIȚII DIFERITE DE REACȚIE (CATALIZATOR PENTRU CONVERSIE CH_4)

Condițiile de reacție	Catalizator sfărîmat, %
25°C, aer	26,70
450°C, aer	33,40
110°C, vapori de apă	40,80
110°C, vapori de apă/gaz = 4/1	45,15
450°C, vapori de apă/gaz = 4/1	51,85

Influența temperaturii nu a fost evidențiată în mod deosebit la aceste cercetări deși s-a observat o oarecare înrăutățire a rezistenței mecanice o dată cu creșterea temperaturii. Numai acțiunea vaporilor de apă a dus la scăderea importantă a rezistenței mecanice, iar la cercetarea catalizatorului în mediu de reacție s-a constatat că scăderea rezistenței mecanice a fost determinată de vaporii de apă, — acțiunea chimică reciprocă a reactanților cu catalizatorul și — temperatură.

Rezultatele determinării rezistenței mecanice a catalizatorilor prin metoda dinamică sînt prezentate în figura 9.

Pentru corelarea rezistențelor mecanice au fost folosite, în general, datele reprezentînd energiile de lovire din care rămîn nesfărîmate 50% din cantitatea totală de granule cercetate. Determinările au fost făcute cu trei greutăți diferite ca masă (33,44 și 98 g), la înălțimi pînă la 100 cm, folosind un catalizator pentru conversia metanului.

Energia de lovire pentru fiecare înălțime s-a calculat ca o medie a determinărilor pentru 20 de particule. Cercetările noastre au confirmat faptul că datele despre energiile de lovire la care au avut loc determinările nu sînt suficiente, deoarece, pentru aceleași energii, dar la înălțimi și mase diferite ale greutăților, se obțin rezultate diferite.

În scopul studierii posibilității de a aplica metodele pentru compararea relativă a diferiților catalizatori au fost făcute cercetări cu cinci catalizatori industriali diferiți pentru conversia metanului cu vapori de apă, prin metoda presei hidraulice și în condițiile de reacție. Rezultatele obținute sînt indicate în tabela 3.

Tabela 3

REZULTATELE CERCETĂRILOR COMPARATIVE PRIVIND REZISTENȚA MECANICĂ

Mostre	Rezistența * Cantitatea de granule sfărîmate, %	Rezistența ** kgf/cm²	Ordinea catalizatorilor după rezistența mecanică	
			în condiții de reacție	în condiții de laborator
A	0	183,2	1	2
B	2,08	168,9	2	3
C	4,16	118,7	3	4
D	24,24	229,3	4	1
E	51,85	82,4	5	5

* În mediu de reacție, 450°C.
** În aer, la temperatura camerei.

În prima coloană este indicat tipul de catalizator, în coloana a doua, procentul de particule de catalizator sfărîmat experimentat în condiții de reacție. În coloana a treia sînt prezentate rezultatele experimentării acelorași catalizatori prin metoda presei hidraulice (kgf/cm²). În coloanele patru și cinci este

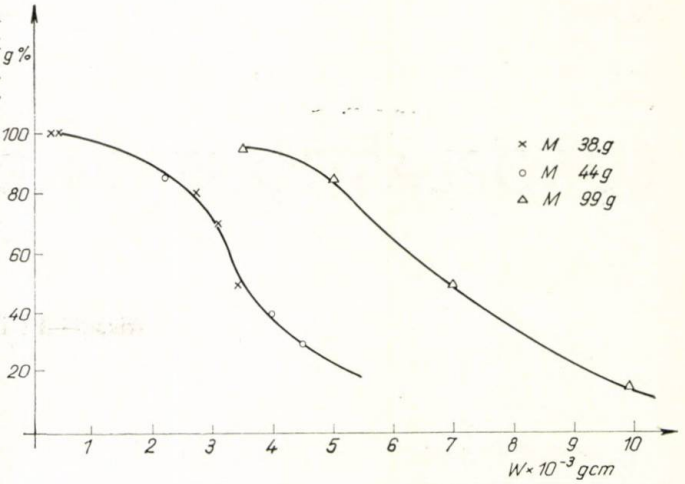


Fig. 9. Rezultatele cercetării rezistenței mecanice a catalizatorilor prin metoda dinamică.

indicată ordinea catalizatorilor după rezistența lor determinată, în condiții de reacție și prin metoda presei hidraulice.

Rezultă, de exemplu, că cel mai rezistent catalizator, în condițiile obișnuite din cameră (catalizatorul *D*), se află pe locul al patrulea din punctul de vedere al rezistenței în mediu de reacție.

Concluzii

Rezultatele cercetărilor efectuate arată că metodele aplicate, împreună cu îmbunătățirile și perfecționările ulterioare, vor putea fi folosite cu succes pentru determinarea rezistenței mecanice a diferitelor tipuri de catalizator și pentru cercetarea influențelor diferiților factori asupra variației rezistenței mecanice a catalizatorilor în cursul procesului.

Totodată, de o deosebită importanță este determinarea condițiilor exacte de desfășurare a experimentului care pot influența valorile numerice a rezistenței mecanice, ceea ce facilitează corelarea rezultatelor obținute prin diferite metode, sau prin aceleași metode, dar în condiții experimentale diferite.

Rezultatele cercetărilor comparative arată că pentru aprecierea justă la alegerea catalizatorilor după criteriul rezistenței lor mecanice, pe lîngă folosirea metodelor statice și dinamice, este necesară și determinarea rezistenței lor mecanice în condițiile de reacție.

Bibliografie

1. Bessonov, A. I. Ščukin, E. D. Kinetika i kataliz, **11**, nr. 1, 1970, p. 215.
2. Bessonov, A. I. Sibirjakov, Ščukin, E. D. Kinetika i kataliz, **11**, nr. 3, 1970, p. 775.
3. Gordon, R. B. Mike, L. F. Rew. Sci. Instr., **38**, nr. 4, 1967, p. 541.
4. Kapur, P. C., Fuerstenau, D. W. J. Am. Ceram. Soc., **50**, nr. 1, 1967, p. 14.
5. Rumpf, H., Turba, E. Ber. Dtsch. Keram. Ges., **41**, nr. 2, 1964 p. 78.
6. Ščukin, E. D., Kinetika i kataliz, **6**, nr. 4, 1965, p. 641.
7. Yamadaya, S., Oba, M. et al., J. Cat., **19**, 1970, p. 264.

EUROPLASTIQUE '74 EUROCAOUTCHOUC,

Paris, 5—12 iunie 1974

Între 5 şi 12 iunie 1974 va avea loc la Paris Salonul internaţional de echipamente din materiale plastice şi cauciuc EUROPLASTIQUE '74 EUROCAOUTCHOUC.

Expoziţia va ocupa, în cadrul parcului de expoziţii de la Porte de Versailles, o suprafaţă totală de 160 000 m², din care 105 000 m² hale acoperite şi 40 000 m² standuri. Ea grupează industriaşii care se ocupă cu producţia şi prelucrarea materialelor plastice şi elastomerilor, în orice stadiu: elaborarea şi vînzarea de materii prime; construirea şi distribuirea de maşini şi echipamente; proiectarea, fabricarea şi livrarea produselor transformate în toate sectoarele de aplicare; vor beneficia, în mod deosebit, construcţiile, construcţiile navale, de automobile, aeronautica, industria de jucării şi de mobilă, marii utilizatori de materiale plastice în prezent.

A 4-a CONFERINŢĂ EUROPEANĂ DE MATERIALE PLASTICE ŞI CAUCIUC

Organizată de Societatea de chimie industrială, cu concursul organismelor ştiinţifice şi tehnice de materiale plastice şi cauciuc, la conferinţă vor participa numeroşi savanţi şi tehnicieni reuniţi sub preşedinţia prof. G. Champetier, membru al institutului. Conferinţa îşi va ţine lucrările între 4 şi 7 iunie în Palatul congreselor din noul Centru internaţional, construit la Porte Maillot.

Programul include conferinţe plenare, comunicări şi mese rotunde. Una din zile este consacrată în mod deosebit materialelor plastice, iar o alta cauciucului. În cadrul celorlalte lucrări, unele subiecte comune celor două mari domenii vor fi prezentate în sesiuni simultane, ce vor fi axate, respectiv, pe problemele referitoare la materiale plastice şi cauciuc.

În cadrul conferinţei vor fi prezentate comunicări privind: polimerii înalţi, materialele plastice şi elastomerii. Dintre temele conferinţei menţionăm:

— Noutăţi în privinţa aplicării — materiale, tehnici şi procedee; corelarea între încercările de laborator şi darea în aplicare industrială.

— Structurarea omogenă a plasticelor, procedee care permit modificarea macrostructurii, respectiv a texturii unui polimer, pentru a-i conferi proprietăţi deosebite; etirarea mono- şi bidirecţională, fibrilarea; obţinerea de produse expandate.

— Materialele plastice — tehnici de inginerie: alegerea materialelor în funcţie de caracteristicile lor, durata de viaţă; proiectarea de piese şi performanţele lor, exemple de aplicare.

— Structurarea eterogenă a plasticelor, respectiv a tuturor procedeelor ce permit obţinerea de structuri dotate cu proprietăţi deosebite, prin combinarea de materiale diferite; materiale compuse, sandviş, plastice armate etc.

— Cauciucuri lichide şi sub formă de pulbere.

Tehnici de inginerie în domeniul elastomerilor: proiectarea şi calcularea pieselor, performanţe, influenţa mediului înconjurător.

— Abraziunea şi frecarea elastomerilor; benzi de rulare; curele etc. metode de încercare.

— Acoperiri de protecţie cu polimeri.

— Caracterizarea şi identificarea materialelor plastice, a elastomerilor şi a componentelor lor ş.a.

Toate conferinţele vor fi traduse simultan în limbile franceză, engleză şi germană.

Maria Mavrodin-Tărăbîc, Ioana Onaca şi I. Solacolu

Conversia directă a energiei chimice a gazului natural în energie electrică

Într-o lucrare anterioară [1] s-a arătat necesitatea utilizării industriale a pilelor cu combustibil, procedeu modern de conversie a energiei chimice a combustibililor naturali în energie electrică. Datorită randamentelor ridicate realizate şi a caracterului lor nepoluant, aceste sisteme de obţinere a energiei utile sînt capabile să rezolve cu succes o serie de probleme legate de valorificarea superioară a zăcămintelor de combustibili şi de asigurare a bazei energetice a tehnologiilor moderne.

S-a arătat [2] că problema cea mai importantă, de care depinde dezvoltarea viitoare a acestui procedeu, este obţinerea energiei electrice la un preţ convenabil, comparativ cu cel al energiei electrice obţinute în centralele electrice cu mare putere instalată şi că o componentă principală a preţului energiei furnizate este costul combustibilului consumat.

Procedeele actuale termoenergetice de conversie a energiei chimice a gazului natural în energie electrică se caracterizează prin randamente scăzute, deoarece energia eliberată din reacţia de oxidare a combustibilului este trecută, intermediar, prin forma inferioară de energie calorică. Cu toate că transformarea ulterioară a energiei mecanice în energie electrică se face, practic, fără pierderi, limitele impuse de ciclul Carnot conversiei energiei calorice în energie mecanică limitează randamentele realizate în marile termocentrale la maximum 40%, şi aceasta numai în cazul optimizării proceselor de schimb de căldură. Materialele din care sînt confecţionate schimbătoarele de căldură limitează temperatura maximă a gazelor de ardere, ceea ce face necesară prezenţa unei cantităţi mari de inert în proces care duce la pierderi însemnate de energie şi, deci, la diminuarea randamentului de conversie.

Aşa cum s-a arătat anterior [3], soluţiile magnetohidrodinamică şi termoionică vor aduce un spor de aproximativ 15% în randamentul de conversie, deoarece, într-o primă fază, procesul permite conversia directă a energiei unor fluide fierbinţi (astfel, în cazul procedeului MHD, gaze ionizate prin adăugare de săruri de potasiu, cu o temperatură de aproximativ 2500°C şi cu o viteză apreciabilă de ordinul vitezei sunetului, traversează un cîmp magnetic puternic care deviază particulele ionizate, producînd descărcarea lor pe electrozi plasaţi perpendicular pe direcţia liniilor de cîmp). Temperatura gazelor scade sub 2000°C şi viteza lor se reduce simţitor, iar transformarea energiei calorice în energie electrică respectă un ciclu Carnot ideal. Folosirea unor gaze fierbinţi permite, de asemenea, reducerea cantităţii de inert care trece prin instalaţie, deci o micşorare însemnată a pierderilor energetice.

Utilizarea gazului natural drept combustibil în sisteme industriale de producere a energiei electrice prevăzute cu pile cu combustibil va rentabiliza simţitor procesul de conversie a energiei chimice a gazului natural, datorită randamentului ridicat realizat de aceste sisteme directe de conversie a energiei (nu sînt supuse limitelor ciclului Carnot, deci randamentele pot atinge frecvent valori cuprinse între 60 şi 80%).

Datorită energiilor mari de activare, a electrocatalizatorilor scumpi folosiţi şi a condiţiilor dificile de funcţionare, utilizarea directă în pile a combustibililor ieftini (cărbune, petrol) nu este posibilă [4]. În prezent, singurii combustibili a căror energie chimică poate fi transformată direct în energie electrică în pile sînt hidrogenul (în pile care lucrează la temperatură joasă sau medie) şi oxidul de carbon (în pile care lucrează la temperatură înaltă).

Întrucît hidrogenul va rămîne un combustibil ideal (reacţii de electrooxidare simple şi relativ uşor de controlat, energie mare eliberată, catalizatori relativ ieftini, produs de reacţie uşor de îndepărtat), atît timp cît nu se vor realiza sisteme economice şi eficiente de electrocatalizatori care să permită conversia directă a energiei chimice a combustibililor naturali (cărbune, fracţiuni petroliere grele), o problemă de o importanţă deosebită de care depinde dezvoltarea în viitor a pilelor cu combustibil este găsirea unor surse de hidrogen ieftin şi uşor accesibil.

De asemenea, în ultima vreme, de un deosebit interes se bucură pilele cu combustibil care funcţionează la temperatură înaltă (500—800°C) şi foarte înaltă (800—1200°C), care pot utiliza direct gazul natural drept combustibil.

Surse de hidrogen

Hidrogenul de mare puritate obţinut prin electroliza apei nu poate fi luat în considerare ca o sursă de combustibil pentru pile, datorită preţului său de cost foarte ridicat.

Gazul de apă nu poate constitui un combustibil economic, din cauza caracterului endotermic pronunţat al reacţiei de descompunere a apei şi a temperaturii ridicate de lucru impusă de energia de activare mare a reacţiei.

Mult mai avantajoasă este conversia cărbunilor la oxid de carbon, pe seama oxigenului conţinut de bioxidul de carbon parţial recirculat în proces.

Conversia oxidului de carbon cu vapori de apă nu este o operație dificilă și poate avea loc chiar în anodul unei pile cu combustibil care funcționează la o temperatură convenabilă (700—800°C). În acest caz, electrocatalizator pentru oxidarea anodică a hidrogenului are și rolul de catalizator de reformare, iar hidrogenul obținut „in situ" are o reactivitate deosebită. Acest tip de pile cu combustibil a fost descris într-o publicație anterioară [3].

Hidrogenul poate fi obținut prin separare din gaze de cocserie și din gaze bogate în hidrogen din industria petrochimică [5—7], dar cantitățile de hidrogen sînt limitate.

În mod evident, conținutul ridicat de hidrogen recomandă hidrocarburile ca sursă principală de hidrogen pentru industria petrochimică, industria amoniacului și pentru pilele cu combustibil.

Într-o lucrare recentă O p r i ș [8], analizează amănunțit problema obținerii hidrogenului din hidrocarburi. În comparație cu reformarea catalitică cu vapori de apă, care nu poate utiliza drept materie primă decît hidrocarburi care se volatilizează în condițiile de lucru (hidrocarburi pînă la benzine $C_7 - C_8$) [9,10], oxidarea parțială sub presiune, pe lîngă avantajul unor reacții exoterme, se poate aplica unei game mult mai largi de materii prime, de la metan la reziduuri petroliere [11—14].

O analiză a prețului hidrogenului obținut prin diferite procedee [15] (1,0 reformarea gazelor naturale, 1,25 reformarea benzinelor, 1,25 oxidarea parțială a fracțiunilor petroliere, 18,50 electroliza apei) subliniază importanța hidrocarburilor și, în special, a gazului natural, ca surse de hidrogen ieftin pentru pile cu combustibil.

Conversia energiei chimice a gazului natural

Conversia directă a energiei chimice a gazului natural în energie electrică este o operație dificilă, datorită temperaturii ridicate de lucru impusă de energiile de activare mari ale reacțiilor de electrooxidare. Realizarea practică a unor astfel de sisteme necesită folosirea unor pile cu combustibil care să lucreze la o temperatură foarte înaltă (800—1200°C).

Cu toate că la transformarea combustibilului primar (gazul natural), de exemplu, prin reformare cu vapori de apă, se înregistrează o oarecare pierdere de energie, cu efect direct asupra randamentului total de conversie a energiei [2], utilizarea în pile a unui astfel de combustibil este mult mai avantajoasă (reacții de electrooxidare mai simple, catalizatori mai ieftini, condiții de lucru mai puțin severe).

Cinetica reacțiilor principale care au loc la reformarea cu vapori de apă a gazului metan:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 \quad (1)$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (2)$$

$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2 \quad (3)$$

este, în mod evident, influențată de condițiile de operare (temperatură, presiune), de natura catalizatorului utilizat și de valoarea raportului CH_4/H_2O din gazele intrate în reactor. Condițiile de lucru sînt astfel alese, încît să se evite depunerea pirolitică de cărbune (3) și să se atingă un grad de conversie cît mai ridicat al metanului, fără să fie depășită limita termică de rezistență a materialului din care este confecționat reactorul. După cum se știe [16—19], formarea de cărbune pirolitic este condiționată de existența unui raport minim CH_4/H_2O; mărirea cantității de vapori de apă adăugate are un efect favorabil asupra reacțiilor (1) și (2), avînd ca rezultat și o creștere a conținutului în hidrogen din gazele reformate. Condițiile de reacție nu permit însă creșterea nelimitată a raportului H_2O/C, existînd un raport optim (în conformitate cu diagrama ternară $CH_4 — H_2O — CO_2$, la temperatura de lucru). Creșterea temperaturii influențează favorabil desfășurarea reacției (1), dar și a reacției (3); pentru a se obține grade de conversie satisfăcătoare, în practică se lucrează la 675—725°C în exces de vapori de apă [19] (ridicarea temperaturii are un efect defavorabil asupra reacției endoterme (2), ceea ce recomandă separarea procesului de reformare a gazului natural în două faze).

Pentru reformare, se utilizează catalizatori pe bază de metale de tranziție, rezultate foarte bune obținîndu-se cu catalizatori din nichel [20, 21]. Alcalinizarea catalizatorilor cu K_2CO_3 și $KAlSiO_4$ și adăugarea de oxigen [14] influențează favorabil desfășurarea procesului.

În acest fel, dintr-un amestec de hidrocarburi (de la metan pînă la benzine ușoare $C_7 — C_8$) și vapori de apă, în raport $H_2O/C = 3 : 1..6 : 1$, la o temperatură de 400—550°C, se obține un gaz reformat cu un conținut de 70—80% hidrogen și 10—15% oxid de carbon [14].

Pentru obținerea hidrogenului cu grad ridicat de puritate, se procedează la conversia catalitică a oxidului de carbon cu vapori de apă, la 450—650°C, în două etape: pe catalizator de fier (cînd se obține un hidrogen 95—98%, cu 2—3% oxid de carbon) și apoi pe catalizator de cupru (cînd se obține un hidrogen peste 99,5%, cu maximum 0,2% oxid de carbon). Reducerea oxidului și bioxidului de carbon sub 10 p.p.m. se realizează prin hidrogenare catalitică pe catalizatori de nichel — ruteniu (procedeu de metanare) [22].

Posibilitatea de utilizare a gazului natural sau a produșilor de reformare în pile cu combustibil

În diferitele tipuri de pile cu combustibil se pot utiliza atît gazul natural nereformat, cît și gazele reformate, cu diferite conținuturi în hidrogen.

Pile de combustie cu hidrogen de puritate > 99,5%.

Hidrogenul de mare puritate (> 99,5%), obținut în instalațiile de reformare a gazului natural sau prin alte procedee, poate fi folosit drept combustibil, în mod practic, în orice tip de pilă hidrogen-oxigen (aer).

Pilele pot lucra la temperatură joasă (< 150°C) [23—25] sau medie (150—250°C) [26], la presiune obișnuită [27] sau la presiune ridicată (pînă la 40 atm) [28].

În pile se pot folosi drept electroliți soluții concentrate acide [29, 30] sau alcaline [31, 32]; de asemenea, se pot utiliza membrane schimbătoare de ioni [33, 34].

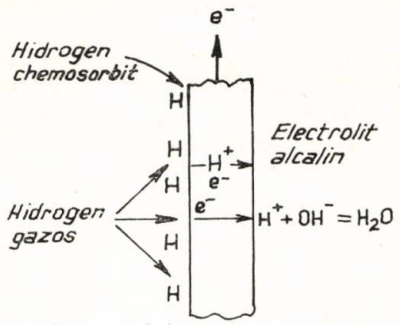


Fig. 1. Principiul de funcţionare al electrodului difuziv de paladiu.

Oxidarea combustibilului poate avea loc în electrozi de gaz confecţionaţi din cărbune activat cu catalizatori [1, 35], dintr-un schelet metalic poros activat cu catalizatori [36, 37], în electrozi de gaz de tip DSK („Doppel Skelet Katalyst") [38, 39] etc.

Aceste tipuri de pile, prezentate pe larg în publicaţii anterioare [1, 40], nu prezintă perspective de utilizare în sisteme industriale de producere a energiei electrice, datorită preţului relativ ridicat al hidrogenului de mare puritate utilizat drept combustibil.

Pile de combustie cu hidrogen de puritate 95—98%

Gazul reformat (cu un conţinut în hidrogen de 95—98%) poate fi utilizat direct drept combustibil în pile cu anod difuziv de paladiu, cu electrolit alcalin şi care funcţionează la o temperatură de 250—400°C.

Electrodul difuziv din paladiu metalic (fig. 1) este constituit dintr-o membrană de aliaj Pd-Ag (mai stabil din punct de vedere mecanic decît paladiul pur), de grosime 0,25 mm. Paladiul are proprietatea binecunoscută de a permite hidrogenului să difuzeze liber prin reţeaua sa, fiind, în acelaşi timp, şi un bun electrocatalizator al oxidării acestuia. Membrana nu permite difuzia spre electrolit a impurităţilor conţinute în gazul reformat (oxid şi bioxid de carbon, vapori de apă, metan), care sînt eliminate din pilă.

Viteza de difuzie a hidrogenului la o temperatură dată depinde de presiunea sa parţială, ceea ce limitează cantitatea de impurităţi admisibilă în amestecul combustibil (creşterea cantităţii de impurităţi peste 5—8% duce la ridicarea presiunii de lucru, cu efect defavorabil asupra gabaritului instalaţiei şi a preţului de cost al energiei utile obţinute). Astfel, gradul de utilizare al hidrogenului creşte de la 85% la o presiune parţială de 0,1 atm, pînă la 94% la 2 atm.

Cu electrozi difuzivi din aliaj Pd-Ag, activaţi cu negru de paladiu, s-au obţinut performanţe pînă la 250 mA/cm², fără ca electrozii să prezinte o polarizare ridicată. Totuşi, preţul paladiului limitează aplicarea pe scară industrială a acestui tip de pilă.

Pile de combustie cu hidrogen de puritate 70—90%

Sistemele care permit utilizarea unui combustibil impur (cu conţinut în hidrogen sub 95%) şi care realizează conversia directă a energiei chimice eliberate în reacţiile de oxidare ale acestuia sînt pilele care lucrează la temperaturi ridicate (500—800°C) şi care folosesc drept electrolit un amestec eutectic de carbonaţi alcalini.

Electrooxidarea anodică a combustibilului (hidrogen şi oxid de carbon) se realizează pe seama anionului CO_3^{2-} din electrolit (cu formare de CO_2 şi H_2O). Anionul CO_3^{2-} se reface în catod, în urma reacţiei dintre bioxidul de carbon şi oxigenul conţinut în amestecul comburant [3].

Pilele folosesc drept electrolit un amestec de compoziţie eutectică de carbonaţi alcalini, liber sau imobilizat (prin capilaritate într-un suport ceramic poros din magnezie sinterizată sau prin adăugarea de substanţe imobilizante, de umplutură, de obicei oxid de magneziu fin divizat). Electrolitul se caracterizează, pe de o parte, printr-o stabilitate ridicată la acţiunea bioxidului de carbon şi printr-o conductivitate ionică ridicată, comparabilă cu cea a soluţiilor alcaline concentrate folosite în pilele de tip hidrogen-oxigen de temperatură joasă sau medie şi, pe de altă parte, prin agresivitate faţă de materialele ceramice obişnuite, ceea ce constituie unul dintre dezavantajele majore ale acestui tip de pilă cu combustibil.

Prezenţa în amestecul combustibil a unor cantităţi însemnate de oxid de carbon poate produce, în condiţiile de lucru, descompunerea pirolitică a acestuia, favorizată de însişi electrocatalizatorii anodici. În scopul eliminării acestui neajuns, în amestecul combustibil se adaugă cantităţi bine determinate de apă şi bioxid de carbon (în conformitate cu diagrama ternară $CO - CO_2 - H_2O$); în acest fel, în anodul pilei are loc conversia oxidului de carbon în bioxid de carbon (care se elimină) şi hidrogen. Acesta din urmă, produs „in situ", are o reactivitate deosebită.

Dintre tipurile moderne de pile care utilizează combustibil impur, de diferite provenienţe, se disting, prin performanţele obţinute, pila lui Ketelaar şi Broers şi pila lui Chambers şi Tantram.

Schema de principiu a pilei lui Ketelaar şi Broers [41—44] este prezentată în figura 2.

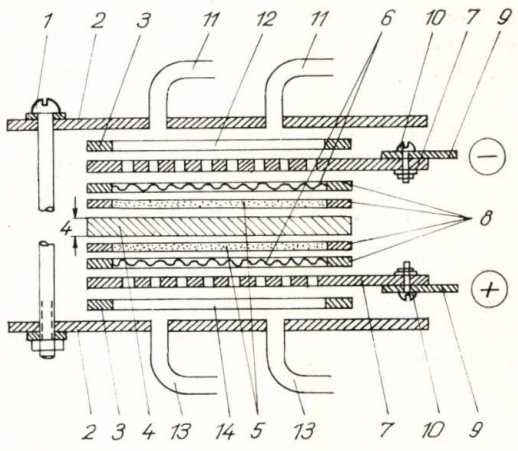


Fig. 2. Schema de principiu a pilei lui Ketelaar şi Broers:

1 — buloane de prindere; *2* — manta din oţel; *3* — garnitură de azbest; *4* — electrolit imobilizat: disc din magnezie cu grosime 4 mm îmbibat cu amestec eutectic de carbonaţi alcalini; *5* — electrozi din folie de argint; *6* — electrozi din nichel; *7* — discuri perforate din oţel inoxidabil cu grosime 1 mm; *8* — separatoare de mică; *9* — contacte electrice, *10* — şuruburi de fixare; *11* — ştuţuri intrare şi ieşire combustibil; *12* — separatori; *13* — ştuţuri intrare şi ieşire comburant (aer); *14* — separatori.

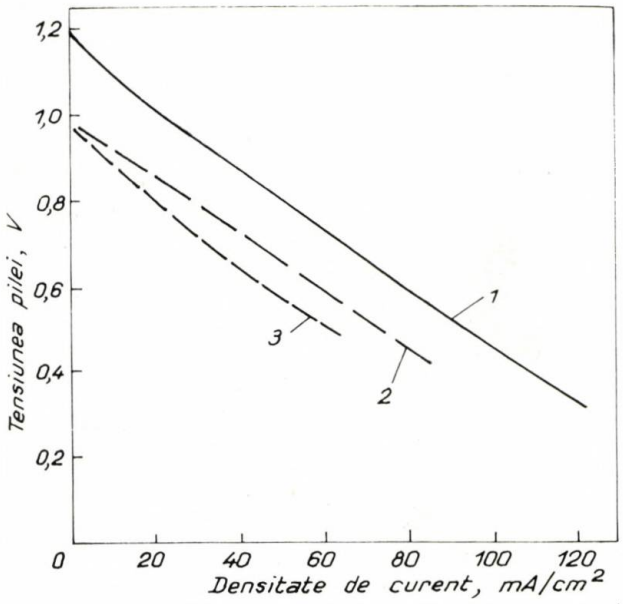


Fig. 3. Performanţele realizate de o pilă Ketelaar-Broers:

1 — temperatura 500°C, anod din platină, catod din argint, combustibil 96% H_2 + 4% H_2O, comburant 91% O_2 + 9% CO_2; *2* — temperatura 730°C, anod din fier-cupru, catod din argint, combustibil 75% CO + 25% CO_2, comburant 80% aer + 20% CO_2; *3* — temperatura 650°C, anod din fier-cupru, catod din argint, combustibil 80% CO + 20% CO_2 comburant aer + 20% CO_2.

Pila funcţionează în domeniul de temperatură 500—900°C (în funcţie de compoziţia eutectică aleasă a electrolitului) şi consumă amestecuri combustibile constituite din hidrogen, oxid de carbon şi apă sau gaze industriale de diferite provenienţe.

Electrozii sînt constituiţi din pulberi metalice: pentru anozi (în ordinea de reactivitate la 700°C) Pt, Fe sau Ni platinat, Fe, Ni, Co, Cu, Cr, Mn, iar pentru catozi, Ag.

Electrolitul este constituit dintr-un amestec topit de carbonaţi de litiu, sodiu şi potasiu, imobilizat într-un suport poros — discuri din magnezie sinterizate la 1200°C, caracterizate printr-o porozitate de 40—45% şi o grosime de 4 mm.

Performanţele realizate de o pilă de acest tip sînt prezentate în figura 3.

Pila furnizează 50 mA/cm² sub o tensiune de 0,8 V (în cazul unui combustibil cu 96% hidrogen) sau sub o tensiune de 0,6 V (în cazul unui combustibil provenit de la reformarea gazului natural, cu 80% hidrogen).

Schema de principiu a pilei construite de Chambers şi Tantram este prezentată în figura 4 [45, 46].

Pila lucrează în domeniul 550—700°C, anodul şi catodul — de tip Bacon (cu dublu strat) — sînt identici: constituiţi din oxid de zinc activat cu argint (activitate catalitică şi rezistenţă chimică bune).

Electrolitul este constituit dintr-un amestec eutectic de carbonaţi de sodiu şi de litiu, impregnat într-un suport ceramic de magnezie sinterizată, cu o porozitate de 50% şi cu dimensiunea maximă a porilor de 50 microni.

Performanţele unei pile de acest tip sînt prezentate în figura 5.

Pilele de acest tip prezintă avantajul posibilităţii utilizării unui combustibil ieftin (hidrogen impur) şi de diferite provenienţe, impurităţile conţinute în amestecul combustibil neafectînd sensibil viaţa catalizatorilor. Dezavantajul lor principal constă în stabilitatea redusă în condiţiile dificile de funcţionare, în special a catozilor (coroziune avansată datorită acţiunii simultane a oxigenului, bioxidului de carbon şi topiturilor alcaline, la temperatură ridicată).

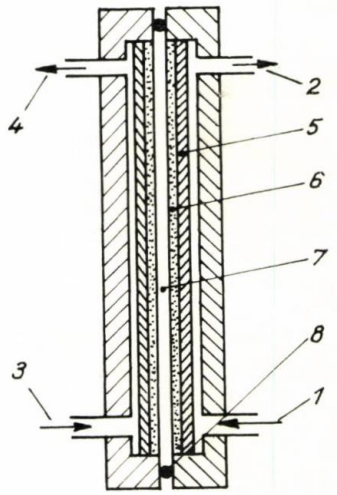


Fig. 4. Schema de principiu a pilei construită de Chambers:

1 — intrare aer; *2* — ieşire aer; *3* — intrare combustibil; *4* — ieşire combustibil; *5* — strat cu pori mari; *6* — strat cu pori mici; *7* — electrolit topit; *8* — garnituri.

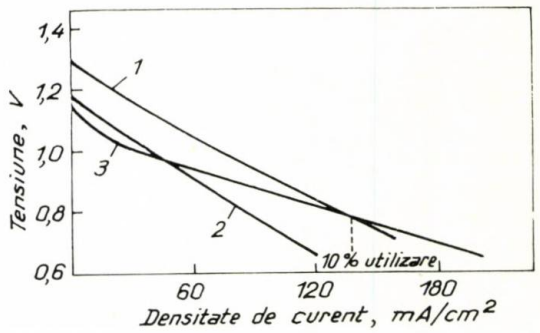


Fig. 5. Performanţele realizate de o pilă de tip Chambers-Tantram cu anod din nichel activat:

1 — combustibil: hidrogen, temperatura 550°C; *2* — combustibil: metan reformat cu vapori de apă la 650°C, temperatura 550°C; *3* — acelaşi combustibil, temperatura 650°C.

Pile care folosesc drept combustibil gaz natural nereformat

Pilele în care poate avea loc conversia directă a energiei chimice a gazului natural sînt cele care lucrează la temperatură foarte înaltă (800—1200°C) şi care folosesc electrolit solid pe bază de zirconie stabilizată cu oxid de calciu sau cu oxid de ytriu — $(ZrO_2)_{0,85} \cdot (CaO)_{0,15}$ sau $(ZrO_2)_{0,9} \cdot (Y_2O_3)_{0,1}$.

În figura 6 este reprezentat schematic un astfel de tip de pilă, construit de firma General Electric Co.

Catodul pilei este constituit din argint topit saturat prin barbotare cu oxigen. Ionii O^{2-} formaţi traversează membrana de zirconie stabilizată, prin intermediul vacanţelor anionice ale acesteia şi ajung la anod, unde are loc electrooxidarea parţială a

gazului metan. Anodul este constituit din cărbune, depus pirolitic din gazul natural la temperatura de lucru a pilei. Combustia oxidului de carbon și a hidrogenului format servește la aducerea și la menținerea pilei la temperatura sa de funcționare. Cu acest model, de pilă, s-a obținut o durată de funcționare de 5 luni în laboratoarele firmei constructoare.

Un sistem constructiv mai compact este prezentat în figura 7.

Pila este de formă tubulară, interiorul fiind străbătut de gazul natural, care depune cărbune pirolitic pe o grilă conductoare din nichel (anod). Catodul este constituit din argint topit, menținut prin capilaritate într-un suport poros din zirconie stabilizată. Aerul este adus în vecinătatea catodului printr-un tub ceramic. Pilele au furnizat o densitate de putere ridicată, de aproximativ 125 mW/cm², performanțe care pot fi îmbunătățite prin: modificarea compoziției electrolitului, prin stabilizarea zirconiei cu oxid de ytriu și nu cu oxid de calciu (ceea ce îi va reduce rezistivitatea), prin micșorarea grosimii stratului de electrolit pînă la 0,1 mm, prin ridicarea temperaturii de funcționare pînă la 1200°C. În aceste condiții, se vor putea obține performanțele din tabela 1.

Tabela 1

Electrolit	Grosimea electrolitului, mm	Temperatura de funcționare, °C	Densitatea de putere maximă, mW/cm²
ZrO_2—CaO	0,5	1000	90
ZrO_2—Y_2O_3	0,5	1000	280
ZrO_2—Y_2O_3	0,2	1000	630
ZrO_2—Y_2O_3	0,2	1100	950
ZrO_2—Y_2O_3	0,1	1100	1500
ZrO_2—Y_2O_3	0,1	1200	2100

În prezent, acest tip de pilă compactă este studiat în vederea utilizării la bordul expedițiilor spațiale de lungă durată. Problema evacuării căldurii produse de pilă, sistemul fiind autotermic, este simplificată, deoarece căldura este schimbată la temperatură înaltă, ceea ce permite utilizarea unui schimbător de dimensiuni reduse.

În figura 8 sînt prezentate caracteristicile de funcționare ale unei pile cu electrolit $(ZrO_2)_{0,85} \cdot (CaO)_{0,15}$, care utilizează drept combustibil metan și vapori de apă.

Interesul principal al pilelor cu electrolit solid pe bază de zirconie stabilizată constă în aceea că pot realiza conversia directă în energie electrică a energiei chimice a gazului natural și că, în cazul alegerii judicioase a sistemului constructiv și a condițiilor de lucru, pot furniza o densitate de putere apreciabilă. Dezvoltarea industrială a acestui tip de pilă cu combustibil este condiționată de realizarea unor electroliți ceramici și a unor electrozi cît mai stabili la temperatura ridicată de lucru (aproximativ 1200°C).

Sisteme industriale de conversie a energiei chimice a gazului natural

În cele ce urmează vor fi prezentate cîteva sisteme industriale sau semiindustriale de producere a ener-

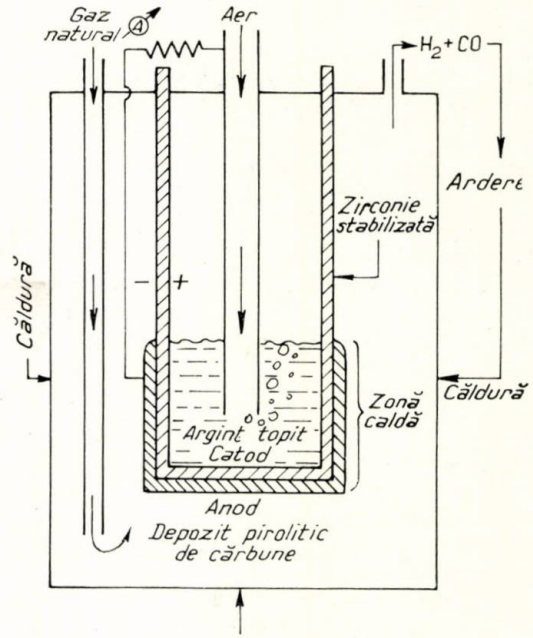


Fig. 6. Pila cu electrolit solid, construită de General Electric Co.

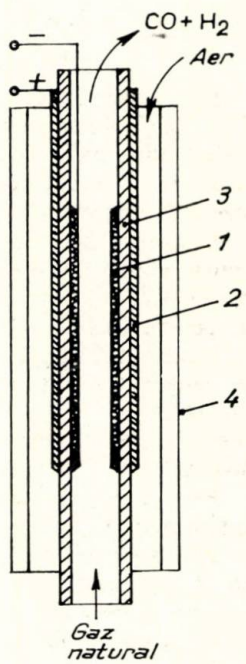


Fig. 7. Pila cu electrolit solid, de formă tubulară: *1* — anod: cărbune pirolitic depus pe o grilă-conductor din nichel; *2* — catod: dispersie de argint topit în zirconie; *3* — electrolit: zirconie stabilizată; *4* — tub ceramic.

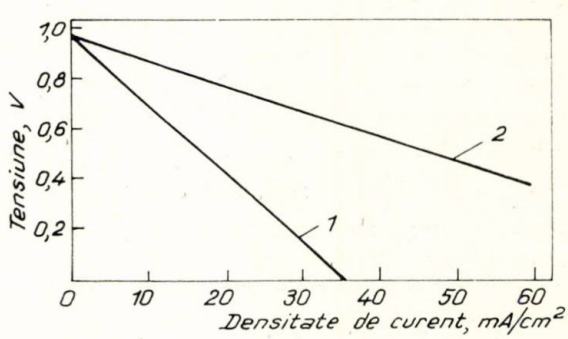


Fig. 8. Performanțele realizate de o pilă cu electrolit solid $(ZrO_2)_{0,85} \cdot (CaO)_{0,15}$, combustibil: CH_4—H_2O, comburant: O_2; 1— 800°C, 2— 1000°C.

giei electrice, care folosesc gaz natural şi sînt prevăzute cu pile cu combustibil.

Sistemul de temperatură ridicată, construit de Institute of Gas Technology. Acest sistem de conversie a energiei chimice a gazului natural în energie electrică este prezentat schematic în figura 9.

Gazul natural este amestecat cu vapori de apă în raportul 3 moli H_2O: 1 mol CH_4 şi este introdus într-un reformator, care lucrează la temperatura de 725°C. Reformatorul este urmat de un reformator pentru oxidul de carbon, care lucrează la temperatura de 525°C (egală cu cea de funcţionare a pilei), unde conţinutul în oxid de carbon este redus pînă la 5,5 moli%. Compoziţia amestecului rezultat este: 78% H_2, 15,5% CO_2, 5,5% CO şi 1% CH_4. Cantitatea de căldură consumată la reformare este furnizată prin combustia gazului natural.

Pila, care lucrează la temperatura de 525°C, foloseşte un electrolit format dintr-un amestec de 40% compoziţie eutectică de carbonaţi topiţi de litiu, sodiu şi potasiu, imobilizat cu 60% magnezie (amestec de granule de 150 microni şi de pulbere fină de 0,09 microni).

Catodul este un film subţire (10 microni) din argint, iar anodul este constituit din nichel fibros cu o porozitate de 80%.

Amestecul comburant este format din aer cu adaos de bioxid de carbon, în scopul menţinerii constante a compoziţiei electrolitului.

Performanţele obţinute de o astfel de celulă sînt prezentate în figura 10.

Se vede că folosirea unui combustibil de compoziţie 66,6% H_2, 16,6% CO_2 şi 16,6% H_2O produce o polarizare cu numai 0.1 V mai mare decît în cazul folosirii drept combustibil a hidrogenului pur. Pila a prezentat, de asemenea, o bună stabilitate în timp. O baterie de 32 de elemente, în care fiecare element are electrozii cu o suprafaţă geometrică de 800 cm^2, a furnizat un curent de 20 A la 0,8 V.

Sistemul de temperatură ridicată, construit de Gaz de France. Schema de principiu a acestui sistem este prezentată în figura 11.

Sistemul poate consuma o gamă variată de combustibili: gaz natural, gaz natural reformat catalitic cu vapori de apă, amestecuri gazoase obţinute prin oxidarea parţială a hidrocarburilor gazoase şi lichide.

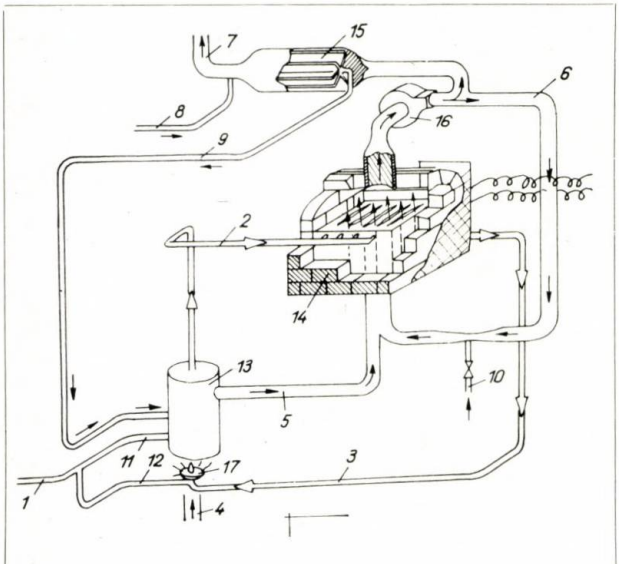


Fig. 9. Reprezentarea schematică a sistemului industrial realizat de Institute of Gas Technology:

1 — intrare gaz natural; *2* — gaz reformat; *3* — gaz recirculat (combustibil epuizat); *3* — aer pentru combustie; *5* — gaze calde; *6* — comburant recirculat; *7* — comburant epuizat; *8* — intrare apă; *9* — vapori spre reformator; *10* — intrare aer; *11* — gaz natural la reformator; *12* — gaz natural la arzător; *13* — reformator; *14* — pila cu combustibil; *15* — cazan abur; *16* — ventilator; *17* — arzător.

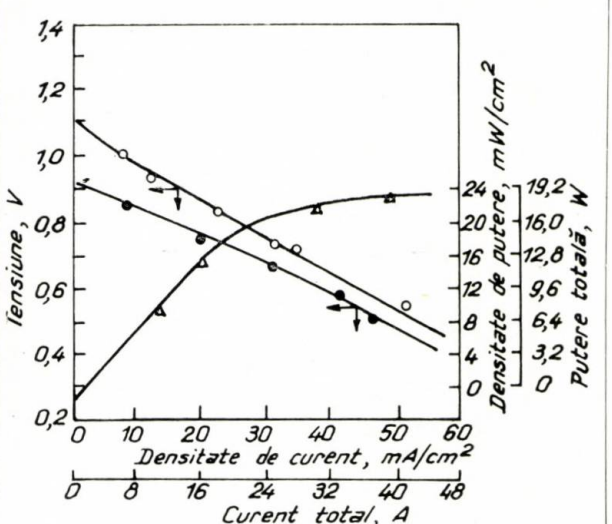


Fig. 10. Performanţele realizate de o celulă cu electrolit topit:

o — hidrogen, după 1 oră; ● — hidrogen, după 425 ore; Δ — 66,6% H_2; 16,6% CO_2, 16,6% H_2O, după 146 ore.

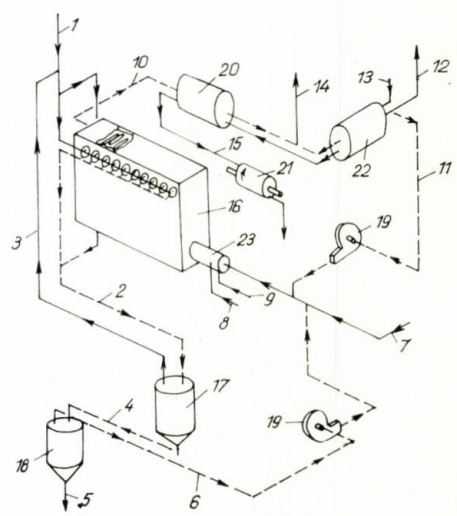


Fig. 11. Reprezentarea schematică a sistemului de conversie a gazului natural, construit de firma Gaz de France:

1 — intrare combustibil (H_2 + CO sau CH_4); *2* — combustibil oxidat; *3* — combustibil recirculat; *4* — apă şi bioxid de carbon din combustibilul epuizat; *5* — apă; *6* — bioxid de carbon; *7* — intrare aer; *8* — intrare gaz la arzător; *9* — intrare aer la arzător; *10* — gaze fierbinţi; *11* — amestec comburant recirculat; *12* — ieşire comburant epuizat (aer şi bioxid de carbon); *13* — intrare apă; *14* — ieşire gaze de ardere; *15* — vapori la turbină; *16* — pila cu combustibil; *17* — separator de apă şi de bioxid de carbon; *18* — condensator; *19* — ventilator; *20* — cazan cu abur; *21* — turbină; *22* — schimbător de căldură; *23* — arzător.

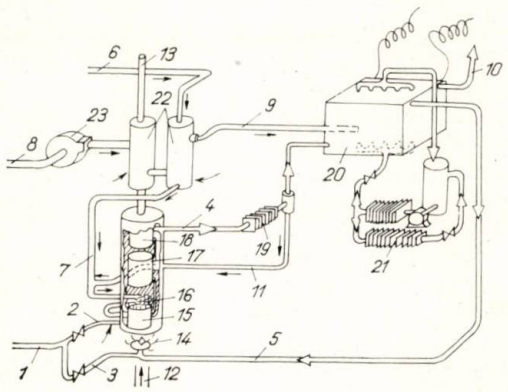


Fig. 12. Reprezentarea schematică a sistemului de conversie a gazului natural, prevăzut cu o pilă cu combustibil de temperatură scăzută:

1 — intrare gaz natural; *2* — gaz natural la reformator; *3* — gaz natural la arzător; *4* — gaz natural reformat; *5* — recirculare combustibil consumat; *6* — intrare apă; *7* — apă caldă spre reformator; *8* — intrare aer; *9* — aer umed la pilă; *10* — ieşire aer umed; *11* —apă recirculată; *12* — intrare aer pentru combustie; *13* — la coş; *14* — arzător; *15* — reformator; *16* — boiler; *17* — reformator pentru oxid de carbon; *18* — metanator; *19* — condensator; *20* — pilă cu combustibil; *21* — sistem pentru recircularea electrolitului; *22* — schimbător de căldură; *23* — ventilator.

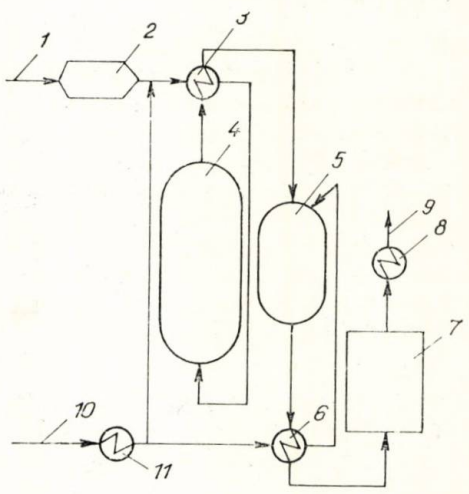


Fig. 13. Schema instalaţiei de reformare a gazului natural, prevăzută cu metanator:

1 — intrare gaz natural; *2* — desulfurare; *3* — schimbător de căldură; *4* — reformator, 800°C; *5* — reformator pentru oxid de carbon, 270°C; *6* — schimbător de căldură; *7* — metanator, 190°C, catalizator ruteniu; *8* — schimbător de căldură; *9* — spre pilă; *10* — apă deionizată; *11* — schimbător de căldură.

Anodul este constituit din grafit impregnat cu paladiu (peliculele de paladiu permit electrooxidarea numai a hidrogenului). Catodul este constituit din argint, metal relativ rezistent în condiţiile de coroziune intensivă.

Pila foloseşte drept electrolit un amestec eutectic de carbonaţi alcalini topiţi şi lucrează la temperatura de 600°C.

Comburantul este un amestec de aer şi de bioxid de carbon.

Anozii de grafit sînt acoperiţi cu un strat subţire de magnezie sau de alumină calcinată, în care este impregnat electrolitul.

Performanţele obţinute au fost de 40 mA/cm² la 0,6 V. O baterie formată din 7 elemente a furnizat un curent de 20 A, sub o tensiune de 0,5 V.

Sistemul de temperatură scăzută, construit de Institute of Gas Technology. Schema de principiu a acestui sistem de producere a energiei electrice este prezentată în figura 12.

Pila foloseşte un electrolit acid, din cauza conţinutului ridicat în bioxid de carbon al amestecului combustibil. Utilizarea electrolitului acid măreşte, într-o oarecare măsură, polarizarea catodului de oxigen.

În timpul funcţionării apare pericolul otrăvirii catalizatorilor cu oxidul de carbon conţinut în gazul reformat. Pentru eliminarea acestui inconvenient, firma constructoare a realizat o instalaţie de metanare (fig. 13), în care oxidul de carbon rezidual este transformat complet în metan prin trecerea sa peste un catalizator de ruteniu.

Concluzii

1. Pilele cu combustibil sînt o soluţie modernă de rentabilizare a conversiei energiei chimice a gazului natural, deoarece în aceste sisteme conversia energiei nu este limitată de ciclul Carnot.

2. În pile are loc electrooxidarea gazului natural, ca atare (în pile de temperatură foarte înaltă), s-au convertit prin reformare catalitică cu vapori de apă sau prin oxidare parţială sub presiune.

3. Gazele de reformare sau gazele reziduale din industria petrochimică, cu conţinuturi variate de hidrogen, pot fi utilizate drept combustibil în pile, în modul următor: hidrogenul de puritate mai mare de 99,5% în pile clasice de tip hidrogen-oxigen, hidrogenul 95—98% în pile cu anod difuziv de paladiu, iar hidrogenul impur (70—90%) în pile care lucrează la temperatură ridicată (500—800°C) cu electrolit topit pe bază de amestec eutectic de carbonaţi alcalini, liber sau imobilizat cu magnezie poroasă.

4. Pilele cu electrolit solid pe bază de zirconie stabilizată cu oxid de calciu sau cu oxid de ytriu pot consuma gaz natural nereformat. Ca urmare a reacţiilor din pilă, se formează un amestec de hidrogen şi oxid de carbon, care serveşte la menţinerea temperaturii de funcţionare (1000—1200°C), sistemul fiind autotermic.

Bibliografie

1. Radovici, O., Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. şi Solacolu, I. Progresele ştiinţei, **9**, nr. 3, 1973, p. 118—125.
2. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. şi Solacolu, I. Energetica, **20**, nr. 7, 1972, p. 332.
3. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. şi Solacolu, I. Studii şi cercetări de chimie Acad. R.S.R., **21**, nr. 3, 1973, p. 335—360.
4. Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. şi Solacolu, I. Petrol şi Gaze, **23**, nr. 9, 1972, p. 536.
5. Fürg, W. Chem. Process Eng., **52**, nr. 2, 1971, p. 57.
6. Stichlmair, J. Kältertechnik-Klimatisierung, **21**, nr. 4, 1969, p. 104.
7. Halpam, A. Hydrocarbon Proc., **51**, nr. 3, 1972, p. 101.
8. Opriş, I. Ingineria prelucrării petrolului, coordonatori Suciu, G. şi Tunescu, R., **I**, Ed. tehnică, Bucureşti, 1973.
9. Berlioux, G. L'ind. Pétrole Eur., nr. 417, 1971, p. 17.
10. Bridger, G. W. şi Wyewas, W. Chem. Process Eng., **48**, nr. 9, 1967, p. 101.
11. Auer, W., Erdöl u. Kohle-Erdgas-Petrochemie, **24**, nr. 3, 1971, p. 145.
12. Berg, G. I. van der. Chem. Process Eng., **52**, nr. 10, 1971, p. 49.
13. Kapp, E. Erdöl u. Kohle-Erdgas-Petrochemie, **23**, nr. 9, 1970, p. 566.

14. Leprince, P. Procédés de pétrochimie. Caractéristiques techniques et économiques. Cap. I., Technip, Paris, 1971.
15. Reis, T. Oil Gas Internat., **9**, nr. 1, 1969, p. 61.
16. Mayland, B. J. şi Hays, G. E. Chem. Eng. Progr., **45**, nr. 5, 1949, p. 452.
16. Mayland, B. J. şi Hays, G. E. Chem. Eng. Progr., **45**, nr. 5, 1949, p. 452.
17. Meissner, H. P. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **8**, nr. 4, 1969, p. 659.
18. Nicholas, D. K. şi Ward, E. R. Proc. 7th World Petrol. Congr., Mexic 1967, V, p. 159.
19. Somer, T. G. Brit. Chem. Eng., **8**, nr. 7, 1963, p. 466.
20. Arnold, M. R. Ind. Eng. Chem., **44**, nr. 8, 1952, p. 999.
21. Ogura, T. şi Tosio, H. J. Chem. Soc. (Japan), **60**, nr. 2, 1939, p. 139.
22. Thomas, C. L. Catalytic Processes and Proven Catalysts, Academic Press, New York-London, 1970, cap. XI.
23. Kordesh, K. V. şi Marko, A. J. Electrochem. Soc., **107**, nr. 6, 1960, p. 480.
24. Grubb, W. T. şi Niedrach, L. W. J. Electrochem. Soc., **107**, nr. 2, 1960, p. 131.
25. Thacker, R. Nature, **206**, 10 apr. 1965, p. 186.
26. Bacon, F. T. Fuel Cells., ed. Young, G.J., Chapmann and Hall, London, 1960, p. 51.
27. Justi, E., Pilkuhn, M., Scheibe, W. şi Winsel, A. High Drain Hydrogen-Diffusion Electrodes Operating at Ambiant Temperature and Low Pressure., Steiner Verlag, Wiessbaden, 1959.
28. Adams, A. M., Bacon, F. T. şi Watson, R. G. H. Fuel Cells., ed. Mitchell, W., Academic Press, New York-London, 1963, p. 129.
29. Meek, J., Baker, B. S. şi Allen, A. C. Hydrocarbon Fuel Cell Technology., ed. Baker, B.S., Academic Press, New York-London, 1965, p. 25.
30. Schlatter, M. J. Fuel Cells., ed. Young, G.J., II, Chapman and Hall, London, 1963, p. 89.
31. Young, G. J. şi Rozelle, R. B. Fuel Cells., ed. Young, G.J., **II**, Champman and Hall, London, 1963, p. 216.
32. Niedrach, L. W. J. Electrochem. Soc., **109**, nr. 11, 1962, p. 1092.
33. Niedrach, L. W. şi Alford, H. R. J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 2, 1965, p. 117.
34. Oster, E. A. Proc. 14th Ann. Power Sources Conf., Atlantic City, New Jersey, 1960, p. 59.
35. Kordesh, K. V. Fuel Cells., ed. Mitchell., W., Academic Press. New York-London, 1963, p. 329.
36. Bonnemay, M., Bronnoel, G., Levart, E., Pilla, A. A. şi Poirier d'Ange d'Orsay, E. Compt. rend. Acad. Sci. Paris, **258**, 1964, p. 4 256.
37. Justi, E. şi Winsel, A. Kalte Verbrennung., Steiner Verlag, Wiesbaden, 1962, p. 337.
38. Justi, E. şi Winsel, A. Naturwiss., **47**, nr. 3, 1960, p. 289.
39. Justi, E., Britt, J. Appl. Phys., **14**, nr. 9, 1963, p. 840.
40. Radovici, O., Mavrodin-Tărăbîc, M., Onaca, I. şi Solacolu, I. Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.S.R., **21**, nr. 1, 1973.
41. Ketelaar, J. A. A. şi Broers, G. H. J. Ind. Eng. Chem., **52**, nr. 3, 1960, p. 303.
42. Broers, G. H. J. şi Schenke, M. Fuel Cells., ed. Young, G.J., Chapman and Hall, London, 1963, p. 37.
43. Broers, G. H. J. şi Schenke, M. Hydrocarbon Fuel Cell Technology., ed. Baker, B.S., Academic Press, New York-London, 1965, p. 225.
44. Broers, G. H. J. şi Ballegoy, H. J. J. van. Comptes rendus des Troisième Journées Internationales d'étude des piles à combustible., Presses Académiques Européennes, Bruxelles, 1969, p. 77.
45. Chambers, H. H. şi Tantram, A. D. S. Ind. Eng. Chem. **52**, nr. 3, 1960, p. 295.
46. Chambers, H. H. şi Tantram, A. D. S. Fuel Cells., ed. Young, G.J., Reinhold Publ. Corp., New York, 1960, p. 94.

* * *

CRONICĂ

A 4-a CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ DE SPECTROSCOPIE ATOMICĂ ŞI AL 20-lea SIMPOZION CANADIAN DE SPECTROSCOPIE – TORONTO 29 OCTOMBRIE – 2 NOEMBRIE 1973

Nu demult a avut loc a patra conferinţă internaţională de spectroscopie atomică, care a fost organizată simultan cu al 20-lea simpozion canadian de spectroscopie. Conferinţa a fost patronată de societatea de spectroscopie din Canada şi de consiliul naţional pentru cercetare al Canadei.

Lucrările conferinţei s-au desfăşurat în cinci secţii. S-au prezentat 228 de comunicări, din care 176 în domeniul spectrometriei de emisie, absorbţie şi fluorescenţă atomică, şi fluorescenţă de raze X. Doar 52 de comunicări s-au preocupat de celelalte tehnici spectrale. Conferinţa a fost deschisă de J. C. Van Loon, preşedintele comitetului de organizare, care a salutat cei peste 800 de participanţi la conferinţă. Deschiderea oficială a fost urmată de o conferinţă ţinută de invitatul de onoare al conferinţei: Dr. G. Herzberg, laureat al premiului Nobel pentru chimie 1971. Conferinţa (deosebit de interesantă) s-a intitulat „Spectrul hidrogenului" şi a însumat rezultatele cercetătorului Herzberg care le-a obţinut de-a lungul bogatei sale cariere ştiinţifice. Alte puncte de atracţie ale conferinţei au fost cele 8 conferinţe plenare prezentate pe rînd de: A. Walsh – „Metode spectrochimice pentru analiza metalelor", J. D. Winefordner – „Folosirea spectrofotometriei de fluorescenţă atomică la analiza elementelor în urme", T. S. West – „Cercetări recente în domeniul spectroscopiei atomice" V. A. Fossel Plasme cuplate inductiv folosite ca surse de excitare pentru analiza simultană multielement a urmelor. Stadiu actual şi posibilităţi de dezvoltare", C. Th. J.Alkemade – „Bazele teoretice ale spectroscopiei de emisie, absorbţie şi fluorescenţă atomică", J. B. Willis – „Analiza probelor solide prin absorbţie şi fluorescenţă atomică", R. K. Skogerboe – „Spectroscopia de emisie, a soluţiei pentru probleme analitice complexe", I. Rubeska –„Folosirea unor tuburi de absorbţie în spectroscopia de absorbţie atomică". Conferinţele plenare au durat cîte o oră, şi au dat ocazia cercetătorilor prezenţi la această manifestare ştiinţifică să cunoască preocupările diferitelor şcoli de spectroscopie de pe toate continentele.

La conferinţă s-a prezentat şi lucrarea intitulată: „Determinarea Li şi Mn din unele ape minerale prin spectrofotometria de AA – Aplicaţii la prospecţiunile geochimice", de G. E. Baiulescu şi J. Fazakas, de la catedra de chimie analitică a Universităţii Bucureşti. Lucrarea a fost prezentată în cadrul secţiei „Analiza geochimică", şi a fost apreciată pozitiv de către participanţi.

În cadrul acestei manifestări diverse firme producătoare de aparate spectrale au organizat o expoziţie în incinta conferinţei.

Programul social a cuprins cîteva întîlniri organizate ale participanţilor (mixer, recepţie, banchet), precum şi vizitarea unor centre de interes ştiinţific şi turistic, din oraşul gazdă Toronto şi din împrejurimi.

Adunarea delegaţilor a decis cu o majoritate de voturi organizarea viitoarei conferinţe internaţionale de spectroscopie atomică în anul 1975 în Australia. În ansamblu se poate spune că conferinţa a fost bine organizată, deşi participarea masivă a cercetătorilor americani (care au format marea majoritate a participanţilor) a pus unele probleme serioase comitetului de organizare.

Autorul prezentei, doreşte să mulţumească pe această cale Dr. C. L. Chakrabarti (membru al comitetului de organizare), pentru informaţiile date în legătură cu numărul participanţilor.

JÁNOS FAZAKAS

C. Calistru, I. Balasanian, I. Grigoriu, Al. Szep, Gh. Liță

Modelarea procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf.

I. Stabilirea modelelor macrocinetice și matematice

Cercetarea procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf prezintă o importanță deosebită pentru perfecționarea liniilor de tiosulfat de sodiu.

În literatura de specialitate există puține lucrări consacrate acestui proces [1, 6]; în majoritate, acestea conțin descrieri de scheme tehnologice și brevete de utilaje.

Într-o serie de lucrări consacrate procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu se propune studiul macrocineticii procesului, studiu care să permită descrierea matematică a procesului, folosind modelul granulei și transpunerea datelor obținute la calculul reactoarelor.

În prezenta lucrare, se propune stabilirea modelelor macrocinetice posibile și a modelelor matematice ale procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf. Verificarea modelelor se va face prin cercetarea experimentală a influenței temperaturii, excesului de sulf, turației agitatorului și concentrației inițiale în sulfit de sodiu asupra vitezei globale a procesului.

Mecanismul și modelarea macrocinetică

Procesul de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf este un proces chimic industrial tip adsorbție-reacție-desorbție [1, 7]. Masa de reacție inițială este formată dintr-o fază lichidă și dintr-o fază solidă. Ca fază reactant solidă se folosește sulf cu puritatea de peste 98% și granulație constantă ($\varnothing < 0{,}063$ mm), iar ca fază reactant lichidă, soluție de sulfit de sodiu, obținută prin dizolvarea și filtrarea deșeului de sulfit de sodiu de la fabricarea fenolului. Ecuația caracteristică a procesului [1] este:

$$[Na_2SO_3 + H_2O + A_1'']_l + [S + A_2'']_s \rightarrow$$
$$\rightarrow [Na_2S_2O_3 + H_2O + A_1'']_l + [S + A_2'']_s \qquad (1)$$

unde:

A_1'' reprezintă toți ceilalți componenți ai soluției;
A_2'' — toți ceilalți componenți ai sulfului.

Reacția chimică globală se reprezintă prin ecuația [1, 6]:

$$SO_3^{2-} + S \rightleftarrows S_2O_3^{2-} \qquad (2)$$

Alături de sulfit de sodiu, în soluție trec Na_2S și Na_2SO_4. Sulfura de sodiu se transformă după reacția [1, 6]:

$$Na_2S + 3/2\ O_2 + S = Na_2S_2O_3$$

Deoarece cantitatea de sulfură de sodiu este sub 1%, se poate neglija desfășurarea reacției amintite. Sulfatul de sodiu nu conduce la reacții secundare [1, 6].

Structura procesului [7] de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf este reprezentată astfel:

$$-Ts\overline{O_3^{2-}}_l \rightarrow -Ads\overline{SO_3^{2-}} \rightarrow -r_{ch} \rightarrow -Des\overline{S_2O_3^{2-}} \rightarrow -Ts\overline{O_3^{2-}}_l$$

Pentru descrierea matematică a proceselor solid-fluid necatalitice au fost elaborate două tipuri de modele, care reprezintă cazuri limită: modelul eterogen sau modelul granulei cu miez nereacționat, care consideră că reacția are loc pe o suprafață de reacție și modelul omogen, cînd reacția decurge uniform în tot volumul granulei [7, 11]. Au fost propuse, de asemenea, un număr de modele ce tratează cazuri intermediare între cele două cazuri limită [12, 14].

Stabilirea modelului după care se desfășoară procesul de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf s-a făcut prin urmărirea variației dimensiunii particulelor de sulf în timpul desfășurării procesului. Scăderea dimensiunii acestora și faptul că sulful nu se dizolvă în soluția de sulfit de sodiu confirmă faptul că procesul decurge după modelul granulei cu miez nereacționat.

Conform structurii procesului, reprezentată mai sus sînt posibile următoarele modele macrocinetice necombinate: transferul ionului sulfit prin soluție, adsorbția ionului sulfit, reacția chimică, desorbția ionului tiosulfat și transferul ionului tiosulfat prin soluție. În stadiul actual de cunoaștere, modelele macrocinetice, adsorbția ionului de sulfit, reacția chimică și desorbția ionului de tiosulfat se înlocuiesc printr-unul singur, și anume, modelul macrocinetic de transformare de masă. Ecuația acestui model se reprezintă, în mod obișnuit, sub forma ecuației cinetice a reacției chimice [7, 8].

Ecuațiile modelelor macrocinetice necombinate au forma generală:

a. Modelul macrocinetic al transferului ionului sulfit prin faza lichidă la suprafața granulei de sulf:

$$-\frac{dn_{SO_3^{2-}}}{S_r\, d\tau} = K_T SO_3^{2-}\, C_{SO_3^{2-}}^{v} \qquad (3)$$

b. Modelul macrocinetic de transformare de masă:

$$-\frac{dn_{SO_3^{2-}}}{S_r\,d\tau} = k\,C^n_{SO_3^{2-}} \qquad (4)$$

c. Modelul macrocinetic al transferului ionului tiosulfat prin faza lichidă de la suprafața granulei de sulf:

$$-\frac{dn_{S_2O_3^{2-}}}{S_r\,d\tau} = K_{TS_2O_3^{2-}}\,(C^{Sr}_{S_2O_3^{2-}} - C^{v}_{S_2O_3^{2-}}) \qquad (5)$$

unde $C^{Sr}_{S_2O_3^{2-}}$ reprezintă concentrația în tiosulfat la suprafața de reacție și se poate considera egală cu concentrația corespunzătoare echilibrului chimic.

Procesul de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf poate fi descris și de modele macrocinetice combinate. Modelul macrocinetic combinat al transferului sulfit de sodiu prin faza lichidă-reacție superficială prezintă cea mai mare importanță.

Ecuația acestuia se stabilește prin egalarea vitezelor celor două modele macrocinetice simple:

$$(-\bar{r}_{SO_3^{2-}}) = (-\bar{q}_{SO_3^{2-}})$$

adică:

$$K_{TSO_3^{2-}}\,(C^{v}_{SO_3^{2-}} - C^{Sr}_{SO_3^{2-}}) = k\,(C^{Sr}_{SO_3^{2-}})^n$$

În condițiile în care $n = 1$, $C^{Sr}_{SO_3^{2-}} = \dfrac{K_T}{k\,K_T}\,C^{v}_{SO_3^{2-}}$.

Înlocuind valoarea concentrației la suprafață într-una din cele două ecuații ale modelelor macrocinetice simple, se obține modelul macrocinetic combinat transfer sulfit — reacție superficială:

$$-\frac{dn_{SO_3^{2-}}}{S_r\,d\tau} = K\,C^{v}_{SO_3^{2-}} \qquad (6)$$

unde $K = \dfrac{1}{\dfrac{1}{k} + \dfrac{1}{K_T}}$ și reprezintă constanta globală.

Modelarea matematică a procesului

Conform modelului eterogen, deoarece nu se formează crustă, raza granulei se micșorează în timp, suprafața de reacție fiind identică cu suprafața exterioară a granulei.

Folosind modelul eterogen și bilanțul sulfului în granulă, [7, 8] pentru fiecare model macrocinetic au fost stabilite ecuațiile diferențiale și integrale ale procesului, după metoda redată în continuare.

Considerînd reacția chimică globală reprezentată prin ecuația (2), bilanțul componentului sulf în granulă are forma:

$$-\frac{dn_s}{S_r d\tau} = (-r_s) \qquad (7)$$

Făcînd următoarele înlocuiri în ecuație:

$$n_s = \frac{m_g\,\bar{X}^{\circ}_s}{M_s} = \frac{\rho_g\,V_g\,\bar{X}^{\circ}_s}{M_s} = \rho^*_s\,V_g \quad V_g = \frac{4}{3}\,\pi r^3 \quad S_r = 4\pi r^2$$

$$dV_g = 4\pi r^2\,dr \quad dn_s = \rho^*_s\,dV_g$$

$$\eta_l]_s = \eta_{ls} = 1 - (r/R)^3 \quad dr = -\frac{R}{3}(1-\eta_{ls})^{-2/3}\,d\eta_{ls}$$

se obține forma generală a ecuațiilor de bilanț ale sulfului, exprimate în funcție de raza granulei sau a gradului de transformare:

$$-\rho^*_s\frac{dr}{d\tau} = (-r_s) \qquad (8)$$

$$\frac{\rho^*_s\,R}{3\,(1-\eta_{ls})^{2/3}}\,\frac{d\eta_{ls}}{d\tau} = (-r_s) \qquad (9)$$

Deoarece în cadrul procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf, experimental, se urmărește evoluția fazei lichide, trebuie să se coreleze gradul de transformare a fazei solide cu gradul de transformare a sulfitului. Relația de legătură este [1]:

$$\eta_{ls} = A\,\eta_{lSO_3^{2-}} \qquad (10)$$

unde: $A = 1/(1 + N_s/100)$, N_s reprezentînd excesul de sulf în %.

Pentru $N_s = 0$, $\eta_{ls} = \eta_{lSO_3^{2-}}$.

a. Descrierea matematică la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic al transferului ionului sulfit prin faza lichidă.

Introducînd ecuația modelului macrocinetic al transferului ionului sulfit prin faza lichidă în ecuația (9), se obține:

$$\frac{\rho^*_s\,R}{3\,(1-\eta_{ls})^{2/3}}\,\frac{d\eta_{ls}}{d\tau} = K_{TSO_3^{2-}}\,C_{SO_3^{2-}} \qquad (11)$$

Se deosebesc două cazuri: $N_s = 0$, $N_s \neq 0$.

Pentru $N_s = 0$, $\eta_{ls} = \eta_{lSO_3^{2-}} = \eta_l$ și $C_{SO_3^{2-}} = C^{\circ}_{SO_3^{2-}}\,(1 - \eta_{lSO_3^{2-}})$

se obține:

$$\frac{d\eta_l}{d\tau} = \frac{3\,C^{\circ}_{SO_3^{2-}}\,K_{TSO_3^{2-}}}{\rho^*_s\,R}\,(1-\eta_l)^{5/3} \qquad (12)$$

de unde:

$$\tau = \frac{\rho^*_s\,R}{2\,K_{TSO_3^{2-}}\,C^{\circ}_{SO_3^{2-}}}\,[(1-\eta_l)^{-2/3} - 1] \qquad (13)$$

În cazul cînd $N_s \neq 0$, $\eta_{ls} = A\eta_{lSO_3^{2-}}$ și ecuația (11) capătă forma:

$$\frac{d\eta_l}{d\tau} = \frac{3\,K_{TSO_3^{2-}}\,C^{\circ}_{SO_3^{2-}}}{\rho^*_s RA}\,(1-A\eta_l)^{2/3}\,(1-\eta_l) \qquad (14)$$

unde $\eta_l \equiv \eta_{lSO_3^{2-}}$. De aici se obține:

$$\tau = \frac{\rho^*_s\,RA}{3\,K_{TSO_3^{2-}}\,C^{\circ}_{SO_3^{2-}}}\int_0^{\eta_l}\frac{d\eta_l}{(1-A\eta_l)^{2/3}(1-\eta_l)} \qquad (15)$$

Pentru integrarea ecuației (15) se face substituția:

$$(1 - A\eta)^{2/3} = t^2$$

și, respectiv, se fac următoarele înlocuiri:

$$(1 - A\eta) = t^3 \qquad \eta = \frac{1 - t^3}{A} \qquad d\eta = -\frac{3}{A} t^2 \, dt$$

$$1 - \eta = \frac{(A - 1) + t^3}{A}$$

După înlocuirile respective integrala din ecuația (15) capătă forma:

$$I_t = -3 \int_1^t \frac{dt}{(A-1) + t^3} =$$

$$= -\frac{\sqrt[3]{A-1}}{A-1} \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[\frac{(\sqrt[3]{A-1} + t)^2}{\sqrt[3]{(A-1)^2} - \sqrt[3]{A-1}\, t + t^2} \right] + \right.$$

$$+ \sqrt{3} \operatorname{arctg} \left(\frac{t\sqrt{3}}{2\sqrt[3]{A-1} - t} \right) -$$

$$- \frac{1}{2} \ln \left[\frac{(\sqrt[3]{A-1} + 1)^2}{\sqrt[3]{(A-1)^2} - \sqrt[3]{A-1} + 1} \right] -$$

$$\left. - \sqrt{3} \operatorname{arctg} \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt[3]{A-1} - 1} \right) \right\}$$

Restrîngînd termenii și revenind la η, prin transformarea $t = \sqrt[3]{1 - A\eta}$, se obține pentru τ expresia:

$$\tau = \frac{\rho_s^* \, R \, A}{3 \, K_T \, C^{\circ}_{SO_3^{2-}}} \, f(\eta) \qquad (16)$$

unde:

$$f(\eta) = \frac{1}{B} \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[\frac{\dfrac{(c+1)^2}{(B - c + 1)}}{\dfrac{(c + \sqrt[3]{1 - A\eta})^2}{(B - c\sqrt[3]{1 - A\eta} + \sqrt[3]{(1 - A\eta)^2})}} \right] + \right.$$

$$\left. + \sqrt{3} \operatorname{arctg} \left(\frac{\sqrt{3}}{2c - 1} \right) - \sqrt{3} \operatorname{arctg} \left(\frac{\sqrt{3}\sqrt[3]{1 - A\eta}}{2c - \sqrt[3]{1 - A\eta}} \right) \right\} \qquad (17)$$

$$B = \sqrt[3]{(A-1)^2} \qquad c = \sqrt[3]{A-1} = \frac{A-1}{\sqrt[3]{(A-1)^2}} = \frac{A-1}{B}$$

b. Descrierea matematică la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic de transformare de masă.

Introducînd ecuația modelului macrocinetic (4) în ecuația bilanțului sulfului în granulă (9), se obține:

$$\frac{\rho_s^* \, R}{3 \, (1 - \eta_s)^{2/3}} \frac{d\eta_s}{d\tau} = k \, C^{\circ}_{SO_3^{2-}} \qquad (18)$$

Pentru $N_s = 0$ relația (18) devine:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{3 \, k \, (C^{\circ}_{SO_3^{2-}})^n}{\rho_s^* R} (1 - \eta)^{2/3 + n} \qquad (19)$$

de unde:

$$\tau = \frac{\rho_s^* \, R}{3 \, k \, (C^{\circ}_{SO_3^{2-}})^n} \int_0^{\eta} (1 - \eta)^{-\frac{2+3n}{3}} \, d\eta$$

$$\tau = \frac{\rho_s^* \, R}{k \, (3n - 1) \, (C^{\circ}_{SO_3^{2-}})^n} \left[(1 - \eta)^{\frac{1-3n}{3}} - 1 \right] \qquad (20)$$

Pentru $n = 1$ relația (20) devine:

$$\tau = \frac{\rho_s^* \, R}{2 \, k \, C^{\circ}_{SO_3^{2-}}} \left[(1 - \eta)^{-2/3} - 1 \right] \qquad (21)$$

relație care nu diferă de modelul matematic stabilit pentru condiții similare la descrierea matematică la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic al transferului ionului sulfit decît prin natura constantei.

Pentru $N_s \neq 0$, se obține următorul model matematic, sub forma ecuației diferențiale:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{3 \, k \, (C^{\circ}_{SO_3^{2-}})^n}{\rho_s^* \, RA} (1 - A\eta)^{2/3} \, (1 - \eta)^n \qquad (22)$$

Pentru integrarea ecuației (22), trebuie determinat n. Pentru $n = 1$, modelul matematic integrat are forma:

$$\tau = \frac{\rho_s^* \, RA}{3 \, k \, C^{\circ}_{SO_3^{2-}}} \, f(\eta) \qquad (23)$$

unde $f(\eta)$ este dat de expresia (17).

c. Descrierea matematică la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic combinat al transferului sulfit de sodiu — reacție superficială.

Pentru $n = 1$, ținînd cont de ecuația (6) a modelului combinat și de ecuația (9) a bilanțului sulfului în granulă se obține:

$$\frac{d\eta_s}{d\tau} = \frac{3 \, K \, C^{\circ}_{SO_3^{2-}}}{\rho_s^* \, R} (1 - \eta_s)^{2/3} \, (1 - \eta_{SO_3^{2-}})$$

Integrînd ecuația se obține pentru $N_s = 0$

$$\tau = \frac{\rho_s^* \, R}{2 \, K \, C^{\circ}_{SO_3^{2-}}} \left[(1 - \eta)^{-2/3} - 1 \right] \qquad (24)$$

iar pentru $N_s \neq 0$:

$$\tau = \frac{\rho_s^* \, RA}{3 \, K \, C^{\circ}_{SO_3^{2-}}} \, f(\eta) \qquad (25)$$

Concluzii

1. În lucrare, se prezintă cercetările întreprinse în vederea stabilirii mecanismelor macrocinetice și a modelelor matematice ale procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf.

2. Modelarea macrocinetică și matematică a procesului de obținere a tiosulfatului de sodiu din sulfit și sulf s-a făcut folosind modelul eterogen al granulei. Verificarea experimentală s-a făcut prin urmărirea variației dimensiunilor granulelor de sulf în timpul desfășurării procesului.

3. Folosind modelul eterogen al granulei, s-au stabilit ecuațiile diferențiale și integrate ale modelelor matematice.

Notații

S_r — suprafața de reacție, identică cu suprafața granulei la un moment dat, m^2;

$K_{T\,SO_3^{2-}}$ — constanta de transfer a ionului sulfit prin faza lichidă, m/s;

k — constanta vitezei de reacție, s^{-1};

$C^V_{SO_3^{2-}}$ — concentrația ionului sulfit în volumul fazei lichide, moli/m^3;

$\bar{x}_s^o$ — fracția de masă inițială a sulfului în granulă;
ρ_g — densitatea granulei, kg/m³;
r — raza granulei la un moment dat, m;
R — raza inițială a granulei, m;
V_g — volumul granulei, m³;
ρ_s^x — densitate molară a sulfului în granulă, moli/m³;
$\eta_{[]s}$ — gradul de transformare al fazei solide;
η_{is} — gradul de transformare al sulfului;
$\eta_{SO_3^{2-}}$ — gradul de transformare al sulfitului;
$(-r_s)$ — viteza de consum a sulfului, moli/m²·s;
n_s — numărul de moli de sulf;
$(-\bar{r}_{SO_3^{2-}})$ — viteza de consum a ionului sulfit, moli/m²s;
$n_{SO_3^{2-}}$ — numărul de moli de sulfit;
$(-\bar{q}_{SO_3^{2-}})$ —viteza de transfer a ionului sulfit prin soluție, moli/m²s.

Bibliografie

1. Balasanian, I., Grigoriu, I., Szep Alex. și Tanczos A.; Buletinul Institutului Politehnic din Iași 20, fas. 1—2, Secția II Chimie, 1974.
2. Molynenx, F., Chem. Process Engng., **40**, nr. 12, 1959, p. 419.
3. Goldstein, J., Revista de chimie, **11**, nr. 12, 1960, p. 409.
4. Goldstein, J., Revista de chimie, **13**, nr. 1, 1962, p. 51.
5. Goldstein, J., Brevet R. S. România 51852 din 1968.
6. Pascal, P., Nouveau traité de chemie minérale, **XIII**, deuxième fascicole, Masson et Cie Editeurs, Paris 1961, p. 1400.
7. Calistru, C. și Leonte Cornelia, Tehnologia substanțelor anorganice, Edit. did. și ped. București, 1972, p. 259.
8. Calistru, C., Balasanian, I., Grigoriu, I., Hagiu Carolina, Ifrim Livia și Leonte Cornelia, Inginerie chimică. Partea I Ingineria proceselor chimice, CDICP București, 1970, p. 90.
9. Levenspiel, O., Tehnica reacțiilor în ingineria chimică. Ed. tehnică, București, 1967, p. 333.
10. Ishida, M. și Wen, C. Y., A. I. Ch. E. Journal, **14**, 2, 1968, p. 311.
11. Ausman, J. M. și Watson, C. C., Chem. Engng. Sci., **17**, 1962, p. 323.
12. Ishida, M. și Wen, C. Y., Chem. Engng. Sci., **26**, 7, 1971, p. 1031.
13. Peterson, E. E., A.I.Ch.E. Journal, **3**, 1957, p. 443.
14. Szekely, J. și Evans, J. W., Chem. Engng. Sci., **25**, 6, 1970, p. 1091.

● ● ●

La data de 24 aprilie 1974, ora 13, Consiliul național al inginerilor și tehnicienilor — secția chimie — organizează, la Casa de cultură a sindicatelor din Ploiești, o masă rotundă, cu tema: «Studiul echilibrelor lichid-vapori».

Discuțiile se vor purta pe marginea susținerii unui referat de sinteză și a unor lucrări originale din domeniul studiului echilibrelor lichid-vapori, în care se tratează, în special, metode perfecționate pentru obținerea datelor experimentale, metode de corelare și calcul.

Lucrările mesei rotunde se vor desfășura sub conducerea prof. univ. dr. doc. Rodica Vîlcu de la Universitatea București.

S. Zuca, A. Tutelea, D. Găgescu, M. Olteanu şi R. Borcan

Proprietăţile fizico-chimice ale electrolitului utilizat la obţinerea electrolitică a aluminiului

Deşi are o existenţă de peste 85 ani, perioadă în care a cunoscut numeroase modificări, procedeul Hall-Heroult de obţinere a aluminiului prin electroliza ignee se caracterizează şi în prezent printr-un randament de curent şi de energie relativ scăzut. De aceea, cercetările orientate spre ameliorarea procedeului îşi păstrează actualitatea şi formează obiectul a numeroase studii moderne privind electrometalurgia aluminiului [1—11]. Determinante pentru procesul de obţinere a aluminiului sînt proprietăţile fizico-chimice şi electrochimice ce caracterizează electrolitul de bază. Dintre acestea, un interes tehnic deosebit îl prezintă:

— temperatura de topire a electrolitului;
— volatilitatea electrolitului;
— conductivitatea electrică;
— densitatea şi viscozitatea;
— procesele de electrod.

Scăderea temperaturii de topire a electrolitului duce la o scădere a temperaturii de lucru şi, implicit, a cantităţii de energie necesară pentru a menţine electrolitul la temperatura de lucru. Dacă se consideră faptul că solubilitatea aluminiului metalic în electrolitul topit creşte odată cu temperatura, rezultă că scăderea temperaturii de lucru duce la o diminuare a pierderilor de aluminiu prin solubilizare, ceea ce se traduce, în final, printr-o creştere a randamentului de curent al procesului electrolitic.

Volatilitatea electrolitului este determinantă pentru economia de materii prime. Ea trebuie să fie, pe cît posibil, mai scăzută, pentru a reduce pierderile de fluoruri şi pentru a menţine compoziţia electrolitului cît mai constantă.

Densitatea şi viscozitatea electrolitului joacă un rol important în separarea metalului topit. Pentru o separare cît mai completă, densitatea electrolitului trebuie să fie substanţial mai mică decît cea a aluminiului metalic lichid. La rîndul său, viscozitatea electrolitului trebuie să fie suficient de joasă, pentru a permite o bună separare a picăturilor de metal lichid dispersate în electrolitul topit, dar, în acelaşi timp, şi suficient de ridicată pentru ca transportul de metal dizolvat în electrolitul din spaţiul catodic spre cel anodic să se facă cît mai greu.

Conductivitatea electrică este unul dintre cei mai importanţi parametri fizico-chimici ce caracterizează electrolitul, fiind direct legată de randamentul energetic al electrolizei [12]. Căderea ohmică în electrolit, U_0, care reprezintă partea esenţială din căderea totală de tensiune pe celula de electroliză, se exprimă prin relaţia:

$$U_0 = \frac{1\,D}{k}$$

unde k reprezintă conductivitatea specifică, $ohm^{-1}\,cm^{-1}$, 1 — distanţa interpolară în cm, D —densitatea de curent în A/cm^2. Urmează deci că, căderea ohmică scade, atunci cînd conductivitatea creşte, ceea ce influenţează favorabil asupra randamentului electrolizei. Mai mult chiar, cînd se lucrează cu un electrolit cu conductivitatea crescută, atît distanţa interpolară, cît şi densitatea de curent pot fi crescute, ceea ce influenţează favorabil randamentul de curent [1, 13, 14] şi deci, productivitatea procesului, prin diminuarea influenţei reacţiilor secundare ce au loc în timpul electrolizei.

În ceea ce priveşte procesele de electrod, cunoaşterea lor este esenţială în orice încercare de a reduce tensiunea celulelor de electroliză, care, în procesul tehnologic actual, este (4—5 V), de patru ori mai ridicată decît potenţialul teoretic de descompunere a aluminei (1,16 V).

Studiul de faţă se referă la cercetarea cîtorva dintre proprietăţile enumerate, şi anume: volatilitatea, densitatea, viscozitatea şi conductivitatea electrică, în funcţie de compoziţia amestecului, cu scopul de a stabili concentraţiile optime ale diferiţilor constituenţi. S-a pornit de la electrolitul de bază, topiturile de $AlF_6Na_3 + Al_2O_3$ şi s-a urmărit influenţa raportului criolitic, R.C., (definit prin raportul dintre concentraţiile moleculare NaF/AlF_3), a adaosurilor de CaF_2, LiF, Fe_2O_2 şi SiO_2 asupra proprietăţilor amintite. S-au folosit, în acest scop, substanţe tehnice care intră uzual în componenţa băilor industriale de obţinere a aluminiului. Compoziţia lor chimică este indicată în tabela 1.

Deoarece substanţele folosite aveau un conţinut redus de umiditate (0,1—0,2% H_2O), s-a considerat că operaţia de uscare nu era necesară decît pentru fluorura de sodiu care avea un procent mai ridicat de umiditate (0,8% H_2O). Uscarea s-a făcut, în acest caz, într-un cuptor electric, timp de 5 ore, la temperatura de 600°C.

Detalii asupra metodelor experimentale folosite în determinări sînt date în publicaţiile de specialitate anterioare [15—18]. Menţionăm doar că, pentru măsurătorile de densitate s-a folosit metoda hidrostatică [15], pentru cele de viscozitate metoda pendulului de torsiune [15, 16], iar conductivitatea electrică s-a determinat cu ajutorul unei punţi de impedanţă Wayne Kerr tip 601, folosind o celulă de platină

Tabela 1

Materia primă	% concentrație								
	Al	Na	F	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Ca	H_2O	SO_4
Criolit sintetic (Italia)	13,25	32,49	53,79	0,18	0,245	0,07	—	0,12	—
Fluorură de aluminiu tehnică (Franța)	32,47	0,12	64,68	—	0,097	0,011	0,18	0,20	—
Fluorură de sodiu tehnică (Năvodari)	—	54.32	44,33	—	0,465	0,02	—	0,80	—
Fluorură de calciu tehnică (import)	—	—	48,62	—	0,438	0,121	49,5	0,165	—
Alumină (Oradea)	—	0,73	—	96,45	0,035	0,0318	—	0,255	—

[18]. Volatilitatea electrolitului s-a calculat prin cîntărirea topiturii finale după un timp bine determinat și raportarea cantității obținute la greutatea inițială a șarjei.

Temperatura de lucru a fost menținută constantă în toate determinările cu $\pm$ 0,5 °C cu ajutorul unui termoregulator automat și s-a măsurat cu ajutorul unui termocuplu Pt-Pt 10% Rh cufundat în sarea de studiat. Cuptoarele utilizate au fost cuptoare verticale cu rezistență de Kanthal, capabile să lucreze pînă la 1200°C.

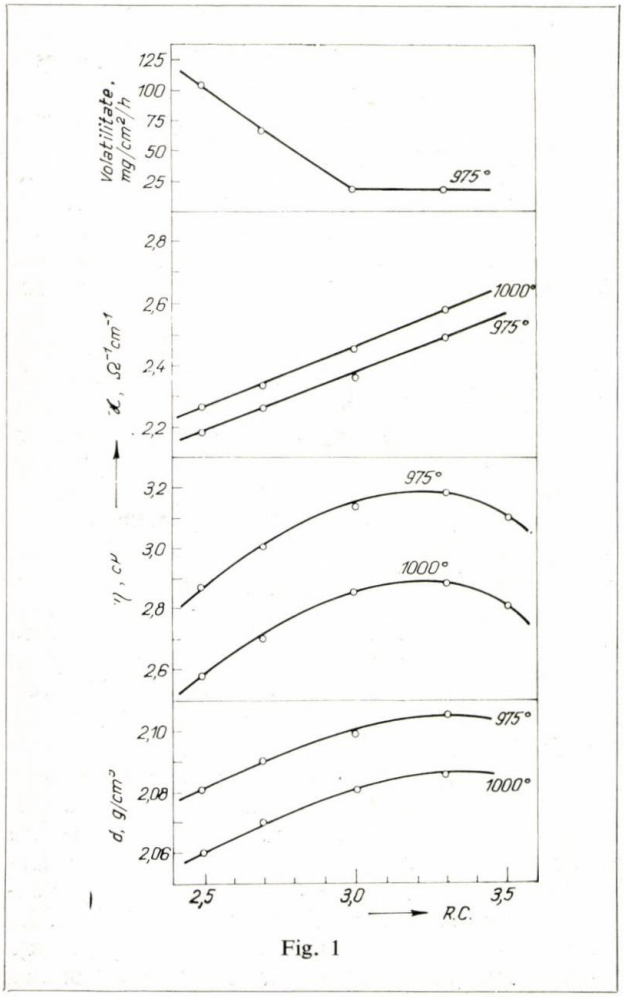


Fig. 1

Influența raportului criolitic asupra proprietăților fizico-chimice ale electrolitului cuvelor industriale

Pentru a urmări influența raportului criolitic asupra volatilității, densității, viscozității și conductivității electrice, s-a pornit de la electrolitul de bază cu un conținut constant de 5% Al_2O_3 și 5% CaF_2 și s-a variat conținutul în NaF și AlF_3, astfel încît să corespundă unor rapoarte criolitice egale cu 2,5; 2,7; 3,0; 3,3; 3,5. Rezultatele experimentale sînt ilustrate în figura 1. După cum rezultă din aceste date, creșterea concentrației de NaF din topitură duce la o creștere a densității și viscozității electrolitului. Influența asupra densității este în general mică, de 1,5% pentru creșterea R.C. de la 2,5 la 3,5 și deci, neesențială din punct de vedere al procesului industrial. Viscozitatea este însă puternic influențată, crescînd cu 10% în electrolitul cu R.C. = 3,0, în comparație cu cel de R.C. = 2,5. Dacă ținem seama că NaF are o viscozitate mult mai mică (ex: 1,85 cP la 1015°) decît viscozitatea oricărui amestec studiat, atunci creșterea viscozității electrolitului, cînd concentrația de NaF din amestec crește, nu se poate explica decît prin intereacțiile ionice ce au loc la amestecare. Maximul de pe izoterma de viscozitate trebuie pus în legătură cu formarea ionului complex AlF_6^{3-}, ca urmare a reacției chimice:

$$AlF_3 + 3\ NaF = AlF_6Na_3$$

Acest ion mai voluminos se deplasează, mai greu în procesul de curgere viscoasă, în comparație cu ceilalți ioni din topitură (Na^+, F^-, Ca^{2+}), ceea ce explică maximul de pe izotermele de viscozitate din jurul compozițiilor corespunzătoare raportului criolitic 3—3,3. Adaosul ulterior de NaF duce în mod firesc la diminuarea viscozității. Alături de variația cu compoziția, atrage atenția și variația puternică a viscozității cu temperatura. Pe un interval de 25° viscozitatea electrolitului variază cu 10%, ceea ce constituie o indicație că în procesul industrial este recomandabil un control al temperaturii, pentru a evita variațiile puternice de viscozitate.

În timp ce densitatea și viscozitatea sînt influențate negativ de creșterea concentrației de NaF din amestec, așa cum rezultă din figura 1, volatilitatea și conductivitatea electrolitului se ameliorează în aceleași condiții. Astfel, volatilitatea scade de la 104,4 mg/cm²/h

la R.C. = 2,5 pînă la 17,4 mg/cm²/h la R.C. = 3, iar conductivitatea crește, în același interval, cu 15%. Această creștere este explicabilă, dacă ținem seama că pe măsură ce crește concentrația de NaF apar în topitură, în urma disocierii, tot mai mulți ioni transportori de curent F^-, AlF_6^{3-} și, în special, ionii de Na^+ care sînt transportorii principali de curent din topiturile criolitice [19].

Dată fiind corelația dintre conductivitate și randamentul electrolizei pe de o parte, și volatilitatea și economia de materii prime pe de altă parte, urmează că, în acord cu datele din figura 1, este recomandabil să se lucreze cu rapoarte criolitice superioare. Coroborînd însă aceste rezultate cu cele de densitate și viscozitate și ținînd seama că în electroliții acizi nu există posibilitatea descărcării ionilor de Na^+ la catod, se consideră ca optim electrolitul de R.C. = 2,7.

Influența CaF_2 asupra proprietăților fizico-chimice ale electrolitului cuvelor industriale

Fluorura de calciu este unul din componenții permanenți ai electrolitului industrial, fiind introdusă în baia de electroliză în mod uzual, ca impuritate, odată cu materiile prime. În mod obișnuit, atinge concentrații de pînă la 5% și reduce, prin prezența sa, temperatura de topire a băii [20], dar crește, în același timp volatilitatea electrolitului [21].

Pentru a urmări influența adaosurilor de CaF_2 asupra densității, viscozității și conductivității specifice, s-a pornit de la electrolitul de R.C. = 2,7 și saturat în Al_2O_3 și s-a variat concentrația de CaF_2 în intervalul 0—8%. Așa cum rezultă din figura 2 fluorura de calciu influențează negativ atît densitatea, cît și viscozitatea electrolitului. Ambele mărimi cresc, cînd conținutul de CaF_2 crește. Creșterea este liniară și pentru fiecare procent de CaF_2 este egală cu 0,4%, pentru densitate și 1,5%, pentru viscozitate.

În ceea ce privește conductivitatea electrică, se constată, așa cum rezultă din figura 2 o ușoară creștere pînă la adaosuri de 6% CaF_2. La această concentrație se atinge un palier și adaosurile ulterioare de CaF_2 nu mai influențează conductivitatea. Este foarte probabil că CaF_2 se găsește în topitură, disociată într-o măsură mai mare sau mai mică în ionii constituenți:

$$CaF_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2\,F^-$$

ceea ce face ca numărul transportorilor de curenți din electrolit să crească și, ca urmare, conductivitatea electrică crește. În sprijinul ipotezei că fluorura de calciu nu ia parte în topiturile de criolit-alumină la interacțiuni chimice nici cu criolitul, nici cu alumina, pledează și dependența liniară a densității și viscozității de concentrația în CaF_2.

Din datele de mai sus, rezultă deci că, dată fiind influența negativă exercitată de adaosurile de CaF_2 asupra volatilității, densității și viscozității și creșterea relativ mică a conductivității (în special la temperatura de lucru de 975°C), nu este recomandabil să se crească concentrația fluorurii de calciu peste limita pe care o atinge spontan în cuvele de electroliză (aproximativ 4—5%). Merită menționat și faptul constatat experimental că adaosurile de CaF_2 reduc solubilitatea

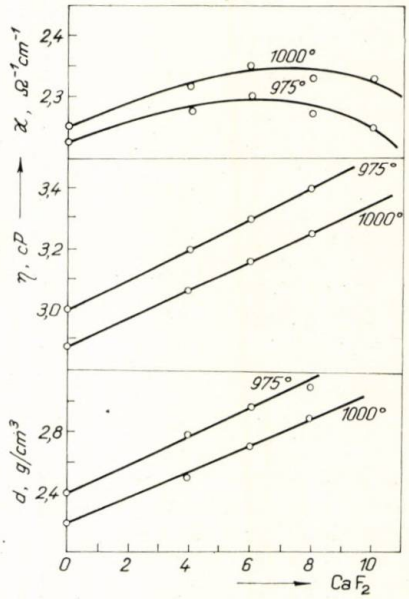


Fig. 2

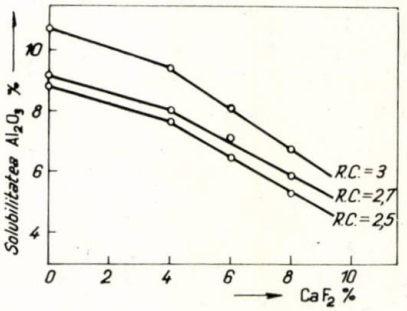


Fig. 3

aluminei în electrolitul de bază. În figura 3 se arată rezultatele obținute (prin metoda vizuală) în electroliții de diferite rapoarte criolitice (2,5; 2,7; 3,0). După cum se vede, în toate cazurile, solubilitatea aluminei scade, cînd concentrația fluorurii de calciu din electrolit crește. Fenomenul devine mult mai marcant la concentrații de peste 4% CaF_2, ceea ce duce, de asemenea, la recomandarea de a nu crește concentrația adaosurilor de CaF_2, peste această limită.

Influența LiF asupra proprietăților fizico-chimice ale electrolitului cuvelor industriale

În ultimul timp, s-a încercat ameliorarea electrolitului de bază prin adăugarea unor substanțe care să-i scadă temperatura de topire, densitatea și viscozitatea și să-i crească conductivitatea electrică [14, 22]. Temperatura de topire scăzută, densitatea mică și, mai ales, conductivitatea ridicată a LiF [23], au atras atenția cercetătorilor asupra acestei sări, în scopul utilizării ei ca un component al cuvei de electroliză [10,12]. Pe această linie se înscriu și cercetările noastre privind influența adaosurilor de LiF asupra volatilității, densității, viscozității și conductivității electrice a electrolitului industrial. Electrolitul de bază utilizat în aceste încercări a fost cel determinat ca

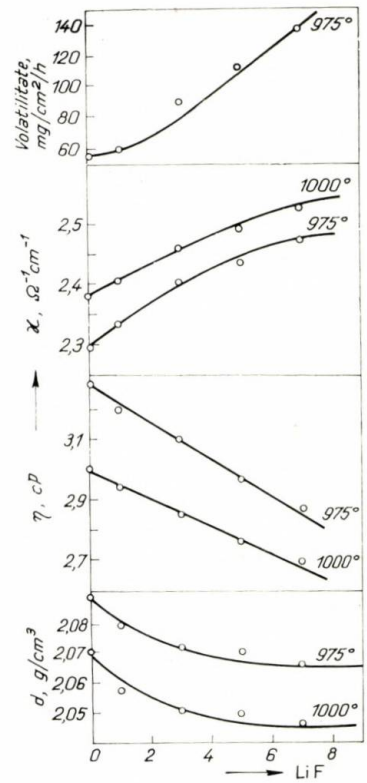


Fig. 4

fiind optim în încercările anterioare, şi anume R.C. = 2,7, Al_2O_3 = 6%, CaF_2 = 6%. Adaosurile de LiF s-au variat cu 1, 3, 5 şi 7%. Rezultatele experimentale sînt ilustrate în figura 4. După cum se vede pe figură, adaosurile de LiF cresc mult volatilitatea electrolitului (de la 56,7 mg/cm²/h în electrolitul fără adaos la 138 mg/cm²/h în cel cu 7% LiF) şi-i scad densitatea şi viscozitatea. Influenţa asupra densităţii este foarte mică, o scădere de numai 0,1% pentru fiecare procent de LiF, şi ea se datoreşte, probabil, faptului că volumul electrolitului este determinat, în special, de anionii voluminoşi de AlF_6^{3-} prezenţi în topitură. Influenţa asupra viscozităţii este ceva mai marcantă, astfel la 975°C, aceasta scade cu 14% cînd concentraţia de LiF creşte cu 7%. Atrage atenţia faptul că coeficientul unghiular al dreptelor ce exprimă interdependenţa viscozitate-concentraţie de LiF este cu atît mai mic cu cît temperatura izotermei este mai ridicată, ceea ce demonstrează o influenţă cu atît mai slabă a LiF asupra viscozităţii topiturii, cu cît temperatura este mai ridicată. Rezultatele experimentale indică, de asemenea, că o creştere a temperaturii cu 5°C are aceeaşi influenţă asupra viscozităţii electrolitului ca şi un adaos de 1% LiF. Deci, în condiţiile normale de lucru (în procesul electrolitic industrial variaţii ale temperaturii băii de electroliză cu ± 5°C sînt uzuale), adaosurile de pînă la 3% LiF exercită o influenţă neesenţială asupra viscozităţii.

Referitor la conductivitatea electrică, după cum rezultă din figura 3, aceasta creşte cu concentraţia fluorurii de litiu din amestec, datorită prezenţei în topitură a ionilor de Li^+ caracterizaţi printr-o mobilitate foarte ridicată [24]. Creşterea este de aproximativ 6% în intervalul 0—7% LiF şi este ceva mai mică decît creşterea observată la amestecurile de electroliţi puri [3].

Ca o concluzie la studiul de faţă privind influenţa adaosurilor de LiF asupra proprietăţilor fizico-chimice ale electrolitului industrial trebuie să se arate că, în totalitatea lor, acestea sînt influenţate favorabil; ţinînd seama însă şi de creşterea marcantă a volatilităţii, se consideră că prezenţa fluorurii de litiu în băile industriale în concentraţii de peste 3—4% nu este justificată.

Influenţa Fe_2O_3 şi SiO_2 asupra proprietăţilor fizico-chimice ale electrolitului cuvelor industriale

După cum ilustrează şi datele din tabela 1, privind compoziţia materiilor prime, bioxidul de siliciu şi oxidul de fier sînt impurităţile cel mai frecvent întîlnite în electrolitul băilor industriale. Prezenţa lor influenţează negativ procesul electrolitic, deoarece prin reacţiile de schimb de tipul:

$$3\ SiO_2 + 4\ Al = 2\ Al_2O_3 + 3\ Si$$
$$Fe_2O_3 + 2\ Al = Al_2O_3 + 2\ Fe$$

aluminiul metalic de la catod este impurificat cu siliciu metalic şi fier. Alături de acest fenomen, este interesant de urmărit şi influenţa exercitată direct de aceşti oxizi asupra proprietăţilor electrolitului, cu atît mai mult, cu cît astfel de date lipsesc din literatura de specialitate. Experimentările s-au făcut pe electrolitul de raport criolitic 2,7 conţinînd 6% CaF_2 şi 6% Al_2O_3. Pentru Fe_2O_3, adaosurile au fost de 0,1; 0,3; 0,5; 1 şi 3%, iar pentru SiO_2, de 0,2; 0,5; 1; 3 şi 5%.

Datele privind volatilitatea electrolitului sînt ilustrate în figura 5. Atrage atenţia evoluţia similară a curbelor privind dependenţa volatilităţii în funcţie de concentraţia oxidului. În ambele cazuri, la concentraţii mici de oxid, volatilitatea creşte lent, pentru ca la o anumită concentraţie să se producă o creştere bruscă a volatilităţii, după care fenomenul se accentuează tot mai mult pe măsură ce creşte concentraţia de oxid din electrolit. Concentraţia la care adaosul de oxid devine „vătămător" este de 0,5% în ambele cazuri. Volatilitatea creşte însă mult mai mult în prezenţa SiO_2 decît în cea a Fe_2O_3. Se observă, de asemenea, o creştere mai accentuată a volatilizării, în cazul depăşirii limitei „vătămătoare" a bioxidului de siliciu decît în cazul depăşirii aceleiaşi limite pentru oxidul de fier.

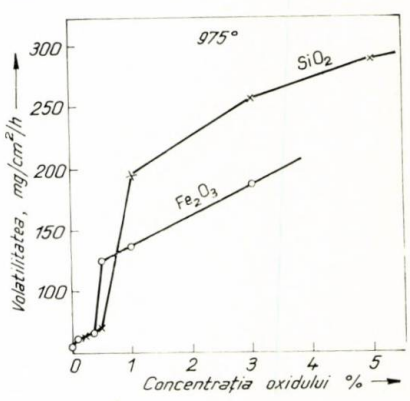


Fig. 5

Referitor la celelalte proprietăți fizico-chimice studiate (densitatea, viscozitatea, conductivitatea electrică), determinările se referă numai la influența SiO_2. Experimentările în prezența Fe_2O_3 nu s-au efectuat din cauza corodării aparaturii din platină la concentrații mai mari de 0,3%.

Dacă ținem seama de reacțiile chimice ce pot avea loc în topitură în prezența bioxidului de siliciu (25):

$$3\ SiO_2 + 4\ AlF_6Na_3 = 3\ SiF_4 + 12\ NaF + 2Al_2O_3$$
$$3\ SiO_2 + 4\ AlF_3 = 3\ SiF_4 + 2\ Al_2O_3$$

atunci este de așteptat ca proprietățile fizico-chimice, în special conductivitatea electrică, să fie puternic influențate de adaosurile de SiO_2.

Într-adevăr, așa cum rezultă din figura 6, se remarcă o puternică scădere a conductivității, mai ales în domeniul concentrațiilor mici de pînă la 1% SiO_2, ca rezultat firesc al diminuării numărului de transportori de curent (AlF_6^{3-} și Na^+), în urma reacțiilor chimice din care rezultă molecule de SiF_4 și Al_2O_3 care nu pot lua parte la transportul de curent prin electrolit. Viscozitatea electrolitului este, de asemenea, puternic influențată de prezența SiO_2 în topitură. Se constată astfel o creștere a viscozității de 130% pentru electrolitul cu 5% SiO_2. Dintre toți parametrii fizico-chimici studiați, cea mai puțin influențată de prezența SiO_2 este densitatea electrolitului, care, la adaosuri de pînă la 1% SiO_2, rămîne practic neschimbată, pentru ca apoi să crească ușor. Din datele ilustrate în figura 5, rezultă clar influența nefavorabilă exercitată de prezența bioxidului de siliciu. Creșterea excesivă a viscozității duce la creșterea pierderilor de metal și deci, la scăderea randamentului de curent. Același efect îl are și scăderea conductivității electrice.

Dacă se ține seama și de creșterea excesivă a volatilității, rezultă clar că este recomandabil să se evite prezența SiO_2 în cuvele de electroliză, chiar în concentrații sub 1% SiO_2.

Același lucru este valabil și în ceea ce privește prezența oxidului de fier. Analiza fierului și a siliciului în aluminiu metalic introdus în creuzete cu scopul apropierii de condițiile existente în cuva industrială dovedește existența reacției de schimb între Fe_2O_3 și SiO_2 și aluminiul metalic și deci, impurificarea metalului în cuva de electroliză nu numai pe cale electrochimică, ci și chimică.

Toate aceste constatări impun deci să se evite prezența, în electrolitul băilor de aluminiu atît a SiO_2, cît și a Fe_2O_3, chiar în concentrații mici.

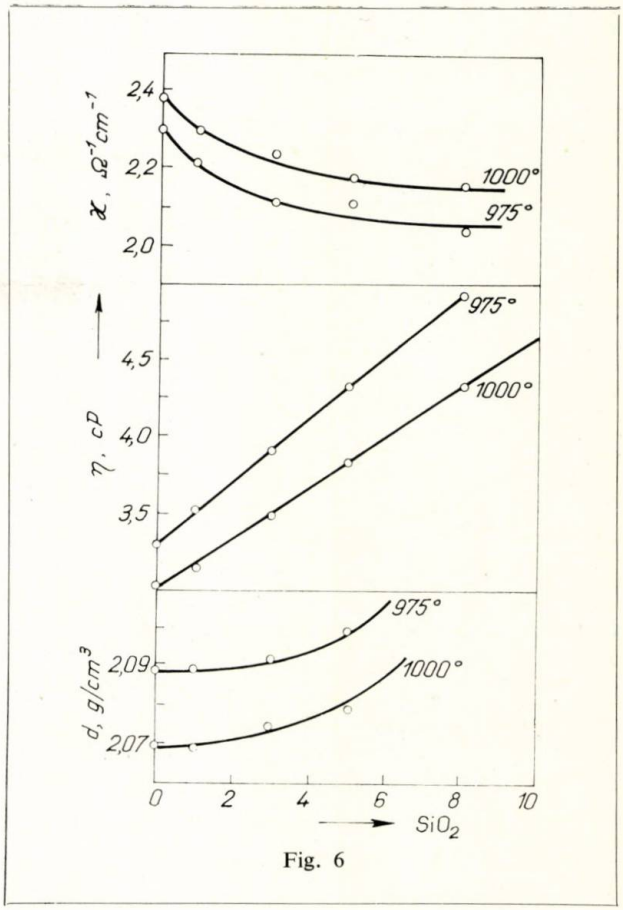


Fig. 6

Bibliografie

1. Abramov, G. A., Vetuikov, M. M., Gupalo, I. P., Kostiukov, A. A. Lozhkin, L. N. „Teoreticheskie osnovy elektrometallurghii alumina", Metallurgizdat, Moscova, 1953.
2. Grjotheim, K. „Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis", Det Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Skrifter nr. 5, F. Burns Bokhandel, Trondheim, Norway, 1956.
3. Beleaev, A. I. „Elektrolit aliuminevykh vann", Metallurgizdat, Moscova, 1961.
4. Grjotheim, K., Holm, J. L., Krohn, C. și Thonstad, J. „Recent Progress in the Theory of the Aluminium Electrolysis" in „Selected Topics in High Temperature Chemistry", ed. by T. Forland, K. Grjotheim, K. Motzfeldt și S. Urnes, Universitetsforlaget, Oslo 1965—1966, p. 151—178.
5. Richards, N. E. „Proceedings of the First Australian Conference on Electrochemistry, J. A. Friend și F. Gutmann, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 867.
6. Richards, N. E. și Welch, B. J. ibid., p. 901.
7. Piontelli, R. ibid., p. 932.
8. Grjotheim, K. și Krohn, C. Chem. Zvesti, **21**, 762 (1967).
9. Grjotheim, K. și Krohn, G. și Thonstad, J. Proceedings of the 2-nd Australian Conference on Electrochemistry, Pergamon Press, Oxford, 1968, p. 53.
10. Grjotheim, K., Matiasovsky, K. și Malinovskij, M. Electrochem. Acta, **15**, 259 (1970).
11. Grjotheim, K. Metallurgia italiana, nr. 10, 511 (1971).
12. Grjotheim, K., Malinovsky, M. și Matiasovsky, M. J. metals, **21**, 29 (1969).
13. Ferber, M. Alluminio, **34**, 453 (1965).
14. Grjotheim, K., Holm, J. L., Khron C. și Matiasovsky, K. Svensk Kem. Tidskr., **78**, 547 (1966).
15. Murgulescu, I. G., Zuca, S. Rev. Roumaine Chim., **4**, 227 (1950).
16. Murgulescu, I. G., Zuca, S. Z. phys. Chem. (Leipzig), 218. 379 (1961).
17. Zuca, S., Borcan, R. Electrochim. Acta, **15**, 1817 (1970).
18. Zuca, S. Sokolova, I. D. Găgescu, D., Olteanu, M. Rev. Roumaine Chim., **17**, 1497 (1972).
19. Frank, W. B., Foster, L. M. J. phys. Chem., **61**, 1531 (1957).
20. Holm, J. L. Acta chem. Scand., **22**, 1044 (1968).
21. Henry, M. și Feinleib, M. J. Electrochem. Soc., **103**, 231 (1956).
22. Matiasovsky, K. și Malinovsky, M. Chem. Zvesti **14**, 258 (1960).
23. Janz, G. J., Dampier, F. W., Lakshminarayanan, G. R. Lorenz, P. K. și Tomkins, R. P. T. N.S.R.D.S., N.B.S. — **15**, 1968.
24. Yim, E. W. Feinleib, M. J. Electrochem. Soc., **104**, 622, 626 (1957).
25. Grjotheim, K., Matiasovsky, K., Fellner, P. Rev. Roumaine Chim., **17**(8), 819 (1972).

CRONICĂ

PREMIUL NOBEL DE CHIMIE 1973

a fost decernat profesorilor G. Wilkinson-Imperial College of Science and Technology, London şi E. O. Fischer — Technische Universität, München, pentru însemnatele lor contribuţii în chimia compuşilor organo-metalici.

KEMTEK 3

Între 28 şi 30 ianuarie 1973 a avut loc la Copenhaga (Danemarca) Congresul scandinav internaţional de inginerie chimică, reprezentînd a 136-a manifestare a Federaţiei europene de inginerie chimică.

Lucrările congresului au fost axate pe temele: procese de separare; mecanica fluidului, aplicată, procese şi proiectare de echipament inclusiv proiectări pentru sisteme particulare; măsurători şi control, inclusiv securitatea instalaţiilor, deranjamente şi detectarea deranjamentelor.

AL 7-lea SIMPOZION DE FARMACOLOGIE MOLECULARĂ DIN IERUSALIM

Între 1 şi 5 aprilie 1974, Hebrew, University, Ierusalim (Israel) şi Institutul de Biologie Physico-Chimique, Paris (Franţa) organizează un simpozion internaţional cu privire la farmacologia moleculară.

Informaţii: Prof. E. D. Bergmann, Dept. of organic chemistry, Hebrew University, Ierusalim (Israel) sau Prof. B. Pullman, Fondation Edmond de Rotschild, 13, rue P. et M. Curie, Paris 5-e (Franţa).

ICET-5

Între 5 şi 10 mai 1974, se va ţine la Kyoto (Japonia) a cincea conferinţă şi expoziţie de International cryogenic engineering (Ingineria criogenică internaţională).

Temele acestei manifestări sînt: aplicaţii ale superconductivităţii, evaluare şi proiecte de viitor.

Informaţii: Prof. H. Nagano, Cryogenic Association of Japan, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Roppongi-7, Minato-ku, Tokyo (Japonia).

AL 6-lea SIMPOZION INTERNAŢIONAL DE CHIMIE ORGANICĂ A SULFULUI.

The Sulphur Institute şi The Chemical Society din Londra (Anglia) organizează, între 1 şi 5 iulie 1974, la Universitatea Nord Wales în Bangor, al 6-lea Simpozion internaţional, cu privire la chimia organică a sulfului.

Temele prevăzute sîtn: teorie şi structură; mecanism şi stereochimie; sinteze; heterociclii.

Informaţii: School of Physical and Molecular Sciences, University College of North Wales, Bangor, LL 57 2 UW/U.K. (Anglia).

A 4-a CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ DE TERMOANALIZĂ

Confederaţia internaţională de termoanaliză organizează, împreună cu Societatea chimică ungară, o conferinţă internaţională de termoanaliză care va avea loc la Budapesta (R. P. Ungară) între 8 şi 13 iulie 1974.

Temele conferinţei sînt: teorii şi metodici; chimie anorganică; chimie organică şi macromoleculară; ştiinţele pămîntului; ştiinţe aplicate; instrumente.

Informaţii: Dr. F. Paulik, c/o Hungarian Chemical Society, 1061 Budapest, Amker höz 1/Ungaria.

A 4-a CONFERINŢĂ INTERNAŢIONALĂ: SOLUŢII NEAPOASE

Între 10 şi 12 iulie 1974, va avea loc la Viena (Austria) o conferinţă internaţională cu privire la soluţii neapoase, organizată de Verein Österreichischer Chemiker (Asociaţia chimiştilor austrieci) sub patronaj IUPAC (Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată).

Lucrările conferinţei sînt axate pe temele: reacţii în lichide moleculare cu solvenţi şi amestecuri de solvenţi; reacţii în topituri de săruri; reacţii în metale lichefiate.

Informaţii: Dr. H. Schindlbauer, Vercin Österr. Chemiker (IV. ICNAS) — Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien (Austria).

TRANSFER DE CĂLDURĂ ŞI DE MASĂ ÎN MEDIUL ÎNCONJURĂTOR AL VEGETAŢIEI

Între 26 şi 30 august 1974, va avec loc la Trogir (R. S. F. Iugoslavia) sus-menţionatul seminar, organizat de Internaţional Centre for Heat and Mass Transfer (Centrul internaţional de transfer de căldură şi de masă).

Informaţii: Dr. ing. E. Hahne, Inst. für Thermodynamik der T. U. München (R. F. Germania).

AL 23-lea SIMPOZION INTERNAŢIONAL IUPAC DE MACROMOLECULE

Între 15 şi 20 septembrie 1974, va avea loc la Madrid (Spania) Simpozionul internaţional de macromolecule pe 1974, organizat de Instituto de Plasticos y Caucho (Institutul de materiale plastice şi cauciuc) sub auspiciile IUPAC (Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată).

Simpozionul va prezenta progresele recente în ştiinţa şi tehnologia polimerilor. Vor fi abordate următoarele aspecte: dezvoltări noi în polimerizare; modificări şi reacţii chimice în polimeri; proprietăţile polimerilor amorfi şi cristalini; influenţa structurii asupra proprietăţilor tehnice.

Informaţii: Prof. J. G. Faton, Instituto de Plasticos y Caucho, Juan de la Cierva, 3, Madrid-6 (Spania).

SIMPOZION DE PROTECŢIE ANTICOROSIVĂ

Centrul de protecţie anticorosivă din Dresda, organizează la 17 şi 18 septembrie 1974 în Dresda cel de al V-lea Simpozion de coroziune cu tema:

„Zincare prin cufundare, folosirea zincului şi protecţia anticorosivă".

Această manifestare va fi organizată de Centrul de protecţie anticorosivă în colaborare cu Comitetul de specialitate pentru zincarea prin cufundare al Camerei de Tehnică, cu participare internaţională.

Se vor prezenta conferinţe pe următoarele teme:

- Posibilităţi de raţionalizare şi reconstruire a unităţilor de zincare prin cufundare existente;
- Tehnologia zincării prin cufundare;
- Criterii material-economice pentru folosirea zincului în protecţia anticorosivă.

În vederea obţinerii invitaţiilor, a programului simpozionului precum şi pentru anunţarea participării, comenzi de cazare însoţite de numărul persoanelor participante etc., vă rugăm să vă adresaţi la:

Zentralstelle für Korrosionsschutz
Akt. Information und Offentlichkeitsarbeit
808 Dresden
Karl-Marx-Strasse, Haus 228, PSF 38
R. D. Germană

L. Badea

Contribuţii la optimizarea bilanţurilor de materiale ale sistemelor chimice complexe

I. Stabilirea modelului matematic general

Schemele tehnologice complexe sînt caracterizate printr-un număr mare de elemente legate între ele prin fluxuri de energie şi fluxuri de materiale constituite din amestecuri de componenţi, precum şi prin recicluri de energii şi materiale netransformate.

Din această cauză, modelele matematice care descriu bilanţurile de materiale sau termice cuprind un mare număr de restricţii şi de variabile.

Pregătirea datelor de calcul şi rezolvarea unor asemenea modele necesită un timp îndelungat şi precizia de calcul este, în multe cazuri, necorespunzătoare.

Din lipsa unor modele matematice pentru optimizarea bilanţurilor de materiale sau termice cu aplicabilitate generală la schemele complexe, nici folosirea calculatoarelor electronice nu este eficientă.

În cadrul acestei lucrări, se propune stabilirea unui model matematic general, pentru determinarea bilanţului de materiale optim al unui sistem chimic complex, concomitent cu optimizarea structurii schemei acestuia şi care să necesite un volum redus de lucru pentru pregătirea datelor necesare folosirii modelului la cazurile concrete întîlnite în practică.

Pentru realizarea scopului propus, se consideră un sistem chimic format dintr-un număr oarecare *m* de subsisteme (stadii) (fig. 1).

Prin „sistem chimic" se înţelege un ansamblu de elemente (subsisteme, stadii) care sînt legate între ele prin fluxuri de materiale şi/sau fluxuri de informaţii.

„Elementele sistemului chimic" pot fi diviziuni abstracte sau arbitrare ale procesului respectiv.

Un subsistem al sistemului reprezentat în figura 1 este format dintr-unul sau mai multe reactoare şi dintr-una sau mai multe instalaţii pentru separarea produselor de reacţie obţinute.

Fiecare subsistem poate fi alimentat cu o sumă de componenţi *i*, care pot fi materii prime proaspete sau produse provenite de la oricare subsistem.

Din fiecare subsistem pot rezulta produse finite, produse intermediare care alimentează celelalte subsisteme, produse recirculate şi produse care servesc la alte procese necuprinse în schema respectivă sau care constituie pierderile sistemului.

Într-o lucrare anterioară [2] a fost stabilit un model matematic pentru bilanţul de materiale al sistemului chimic format din *m* subsisteme, pentru cazul cînd fiecare subsistem este alimentat cu un singur fel de component.

Pentru stabilirea ecuaţiilor bilanţului de materiale, s-a extins la întregul sistem teoria recirculaţiei [3],

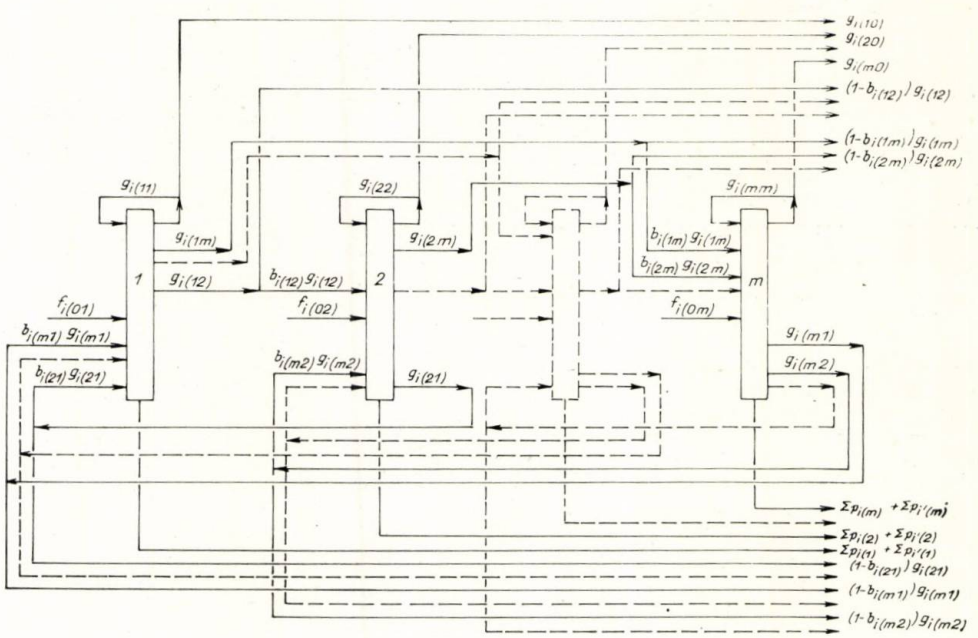


Fig. 1. Schema sistemului chimic complex.

aplicată la un subsistem [1] procedîndu-se la o analiză a sistemului în două etape, şi anume:

1. Fiecare subsistem este alimentat cu un singur fel de component i care poate proveni numai de la subsistemele anterioare (în sensul de numerotare 1, 2,..., m).

2. Fiecare subsistem este alimentat cu un singur fel de component i care poate proveni de la oricare alt subsistem.

Modelul matematic menţionat poate fi utilizat pentru calculul rapid al diferitelor variante de bilanţ de materiale, care pot rezulta prin modificarea datelor iniţiale ale problemei.

Ecuaţiile (restricţiile) modelului matematic, transcrise sub o formă care să permită generalizarea, sînt:

$$g_{i(1)} = k_{i(1)}\left(f_{i(01)} + b_{i(21)}g_{i(21)} + b_{i(31)}g_{i(31)} + \ldots + b_{i(m1)}g_{i(m1)}\right) \qquad A\,(1)$$

$$g_{i(2)} = k_{i(2)}\left(f_{i(02)} + b_{i(12)}g_{i(12)} + b_{i(32)}g_{i(32)} + \ldots + b_{i(m2)}g_{i(m2)}\right) \qquad A\,(2)$$

$$g_{i(3)} = k_{i(3)}\left(f_{i(03)} + b_{i(13)}g_{i(13)} + b_{i(23)}g_{i(23)} + b_{i(43)}g_{i(43)} + \ldots + b_{i(m3)}g_{i(m3)}\right) \qquad A\,(3)$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{i(m)} = k_{i(m)}\left(f_{i(0m)} + b_{i(1m)}g_{i(1m)} + b_{i(2m)}g_{i(2m)} + \ldots + b_{i(m-1)m}g_{i(m-1)m}\right) \qquad A_{(m)}$$

$$g_{i(11)} = b_{i(1)}r^{+}_{i(1)}g_{i(1)} - (1 - a_{i(1)})\left(f_{i(01)} + b_{i(21)}g_{i(21)} + b_{i(31)}g_{i(31)} + \ldots + b_{i(m1)}g_{i(m1)}\right) \qquad A\,(m_1)$$

$$g_{i(22)} = b_{i(2)}r^{+}_{i(2)}g_{i(2)} - (1 - a_{i(2)})\left(f_{i(02)} + b_{i(12)}g_{i(12)} + b_{i(32)}g_{i(32)} + \ldots + b_{i(m2)}g_{i(m2)}\right) \qquad A\,(m_2)$$

$$g_{i(33)} = b_{i(3)}r^{+}_{i(3)}g_{i(3)} - (1 - a_{i(3)})\left(f_{i(03)} + b_{i(13)}g_{i(13)} + b_{i(23)}g_{i(23)} + b_{i(43)}g_{i(43)} + \ldots + b_{i(m3)}g_{i(m3)}\right) \qquad A\,(m_3)$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{i(mm)} = b_{i(m)}r^{+}_{i(m)}g_{i(m)} - (1 - a_{i(m)})\left(f_{i(0m)} + b_{i(1m)}g_{i(1m)} + b_{i(2m)}g_{i(2m)} + \ldots + b_{i(m-1)m}g_{i(m-1)m}\right) \qquad A\,(m_s)$$

$$g_{i(10)} = (1 - b_{i(1)})r^{+}_{i(1)}g_{i(1)} \qquad A\,(m_{s_1})$$

$$g_{i(20)} = (1 - b_{i(2)})r^{+}_{i(2)}g_{i(2)} \qquad A\,(m_{s_2})$$

$$g_{i(30)} = (1 - b_{i(3)})r^{+}_{i(3)}g_{i(3)} \qquad A\,(m_{s_3})$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{i(m0)} = (1 - b_{i(m)})r^{+}_{i(m)}g_{i(m)} \qquad A\,(m_{st})$$

$$g_{i(21)} = b_{i(21)}g_{i(21)} + (1 - b_{i(21)})g_{i(21)} = c^{+}_{i(21)}g_{i(2)} \qquad A\,(m_{st_1})$$

$$g_{i(31)} = b_{i(31)}g_{i(31)} + (1 - b_{i(31)})g_{i(31)} = c^{+}_{i(31)}g_{i(3)} \qquad A\,(m_{st_2})$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{i(m1)} = b_{i(m1)}g_{i(m1)} + (1 - b_{i(m1)})g_{i(m1)} = c^{+}_{i(m1)}g_{i(m)} \qquad A\,(m_{stu})$$

$$g_{i(12)} = b_{i(12)}g_{i(12)} + (1 - b_{i(12)})g_{i(12)} = c^{+}_{i(12)}g_{i(1)} \qquad A\,(m_{stu_1})$$

$$g_{i(32)} = b_{i(32)}g_{i(32)} + (1 - b_{i(32)})g_{i(32)} = c^{+}_{i(32)}g_{i(3)} \qquad A\,(m_{stu_2})$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{i(m2)} = b_{i(m2)}g_{i(m2)} + (1 - b_{i(m2)})g_{i(m2)} = c^{+}_{i(m2)}g_{i(m)} \qquad A\,(m_{stuv})$$

$$g_{i(13)} = b_{i(13)}g_{i(13)} + (1 - b_{i(13)})g_{i(13)} = c^{+}_{i(13)}g_{i(1)} \qquad A\,(m_{stuv_1})$$

$$g_{i(23)} = b_{i(23)}g_{i(23)} + (1 - b_{i(23)})g_{i(23)} = c^{+}_{i(23)}g_{i(2)} \qquad A\,(m_{stuv_2})$$

$$g_{i(43)} = b_{i(43)}g_{i(43)} + (1 - b_{i(43)})g_{i(43)} = c^{+}_{i(43)}g_{i(4)} \qquad A\,(m_{stuv_3})$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{i(m3)} = b_{i(m3)}g_{i(m3)} + (1 - b_{i(m3)})g_{i(m3)} = c^{+}_{i(m3)}g_{i(m)} \qquad A\,(m_{stuvw})$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{i(1m)} = b_{i(1m)}g_{i(1m)} + (1 - b_{i(1m)})g_{i(1m)} = c^{+}_{i(1m)}g_{i(1)} \qquad A\,(m'_1)$$

$$g_{i(2m)} = b_{i(2m)}g_{i(2m)} + (1 - b_{i(2m)})g_{i(2m)} = c^{+}_{i(2m)}g_{i(2)} \qquad A\,(m'_2)$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{i(m-1)m} = b_{i(m-1)m}g_{i(m-1)m} + (1 - b_{i(m-1)m})g_{i(m-1)m} = c^{+}_{i(m-1)m}g_{i(m-1)} \qquad A\,(m'_s)$$

$$p_{i(1)} + \Sigma p_{i'(1)} = (1 - a_{i(1)})\left(f_{i(01)} + b_{i(21)}g_{i(21)} + b_{i(31)}g_{i(31)} + \ldots + b_{i(m1)}g_{i(m1)}\right) + \Sigma c^{+}_{i'(1)}g_{i(1)} \qquad A\,(m'_{s1})$$

$$p_{i(2)} + \Sigma p_{i'(2)} = (1 - a_{i(2)})\left(f_{i(02)} + b_{i(12)}g_{i(12)} + b_{i(32)}g_{i(32)} + \ldots + b_{i(m2)}g_{i(m2)}\right) + \Sigma c^{+}_{i'(2)}g_{i(2)} \qquad A\,(m'_{s2})$$

$$p_{i(3)} + \Sigma p_{i'(3)} = (1 - a_{i(3)})\left(f_{i(03)} + b_{i(13)}g_{i(13)} + b_{i(23)}g_{i(23)} + b_{i(43)}g_{i(43)} + \ldots + b_{i(m3)}g_{i(m3)}\right) + \Sigma c^{+}_{i'(3)}g_{i(3)} \qquad A\,(m'_{s3})$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$p_{i(m)} + \Sigma p_{i'(m)} = (1 - a_{i(m)})\left(f_{i(0m)} + b_{i(1m)}g_{i(1m)} + b_{i(2m)}g_{i(2m)} + \ldots + b_{i(m-1)m}g_{i(m-1)m}\right) + \Sigma c^{+}_{i'(m)}g_{i(m)} \qquad A\,(m'_{st})$$

Coeficientul de recirculaţie este dat de ecuaţiile:

$$k_{i(1)} = \frac{a_{i(1)}}{1 - b_{i(1)}r^{+}_{i(1)}} \qquad A\,(1)\,a$$

$$k_{i(2)} = \frac{a_{i(2)}}{1 - b_{i(2)}r^{+}_{i(2)}} \qquad A\,(2)\,a$$

$$k_{i(3)} = \frac{a_{i(3)}}{1 - b_{i(3)}r^{+}_{i(3)}} \qquad A\,(3)\,a$$

$$\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$k_{i(m)} = \frac{a_{i(m)}}{1 - b_{i(m)}r^{+}_{i(m)}} \qquad A\,(m)\,a$$

$g_{i(j)}$ este debitul de component i care alimentează subsistemul j;

$f_{i(0j)}$ — debitul de component i — materie primă proaspătă — care alimentează subsistemul j;

$g_{i(j'j)}$ — suma debitelor de component i provenit de la subsistemul j' care alimentează subsistemul j şi care este utilizat la un proces secundar;

$g_{i(jj)}$ — debitul de component i provenit de la subsistemul j care alimentează acelaşi subsistem (debitul de component i recirculat);

$g_{i(jo)}$ — debitul de component i netransformat în subsistemul j care este utilizat la un proces secundar;

$p_{i(j)}$ — debitul de component i netransformat în subsistemul j care este conţinut în amestecul de componenţi $i + i'$, ce constituie produsul finit rezultat din subsistemul j;

$p_{i'(j)}$ — debitul de component i' rezultat prin transformarea componentului i în subsistemul j;

$a_{i(j)}$ — raportul dintre suma cantităţilor de component i' rezultat din subsistemul j şi cantitatea de produs finit rezultat (randamentul de recuperare al componentului i în produsul finit);

$r^{+}_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i netransformat în subsistemul j şi cantitatea de component i care alimentează subsistemul j, la o trecere;

$b_{i(j)}$ — raportul dintre suma cantităţilor de: component i rezultat din subsistemul j care este recirculat la acelaşi subsistem şi netransformat, care rămîne în produsul finit şi suma cantităţilor de: component i recirculat, rămas în produsul finit şi utilizat la un proces secundar;

$b_{i(j'j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i rezultat din subsistemul j' care alimentează subsistemul j şi suma cantităţilor de: component i care rezultă din subsistemul j' şi alimentează subsistemul j şi utilizat la un proces secundar;

$c^{+}_{i(jj')}$ — randamentul de transformare, la o trecere, în subsistemul j a componentului i în component i care alimentează subsistemul j';

$c^{+}_{i'(j)}$ — randamentul de transformare, la o trecere, în subsistemul j a componentului i în component i';

$i = A, B, C, \ldots, W = 1, 2, 3, \ldots, n;$

$i' = A', B', C', \ldots, W' = n + 1, n + 2, n + 3, \ldots, n';$

$j, j' = 1, 2, 3, \ldots, m.$

Pentru extinderea modelului matematic constituit din sistemul de ecuaţii $A(1)—A(m'_{st})$ la cazul general, se consideră că fiecare subsistem $1, 2, 3 \ldots m$ poate fi alimentat cu o sumă de componenţi i (diferiţi) care pot proveni de la oricare subsistem.

În acest caz, în locul mărimilor $g_{i(j)}$, $f_{i(0j)}$ şi $p_{i(j)}$ trebuie luate în consideraţie sumele acestora, respectiv $\Sigma g_{i(j)}$, $\Sigma f_{i(oj)}$ şi $\Sigma p_{i(j)}$.

Exprimînd în mod corespunzător constantele $k_{i(j)}$, $r^{+}_{i(j)}$, $c^{+}_{i(jj')}$ şi $c^{+}_{i'(j)}$ şi debitul $p_{i(j)}$, rezultă următoarele relaţii:

$$\frac{k_{i(j)}}{k_{(j)}} = \left(\frac{g_{i(j)}}{f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)} g_{i(j'j)}}\right) \Bigg/ \left(\frac{\Sigma g_{i(j)}}{\Sigma (f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)} g_{i(j'j)})}\right) \tag{1.0}$$

sau:

$$k_{i(j)} = k_{(j)} \frac{g_{i(j)} \Sigma (f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)} g_{i(j'j)})}{(f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)} g_{i(j'j)}) \Sigma g_{i(j)}} \tag{1.1}$$

$$\frac{r^{+}_{i(j)}}{r_{i(j)}} = \frac{g_{i(jj)}}{g_{i(j)}} \Bigg/ \frac{g_{i(jj)}}{\Sigma g_{i(j)}} \tag{2.0}$$

sau:

$$r^{+}_{i(j)} = r_{i(j)} \frac{\Sigma g_{i(j)}}{g_{i(j)}} \tag{2.1}$$

$$\frac{c^{+}_{i(jj')}}{c_{i(jj')}} = \frac{g_{i(jj')}}{g_{i(j)}} \Bigg/ \frac{g_{i(jj')}}{\Sigma g_{i(j)}} \tag{3.0}$$

sau:

$$c^{+}_{i(jj')} = c_{i(jj')} \frac{\Sigma g_{i(j)}}{g_{i(j)}} \tag{3.1}$$

$$\frac{c^{+}_{i'(j)}}{c_{i'(j)}} = \frac{\Sigma p_{i'(j)}}{g_{i(j)}} \Bigg/ \frac{\Sigma p_{i'(j)}}{\Sigma g_{i(j)}} \tag{4.0}$$

sau:

$$c^{+}_{i'(j)} = c_{i'(j)} \frac{\Sigma g_{i(j)}}{g_{i(j)}} \tag{4.1}$$

$$\frac{p_{i(j)}}{\Sigma p_{i(j)}} = \frac{(1 - a_{i(j)})(f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)} g_{i(j'j)})}{\Sigma (1 - a_{i(j)})(f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)} g_{i(j'j)})} \tag{5.0}$$

sau:

$$p_{i(j)} = \Sigma p_{i(j)} \frac{(1 - a_{i(j)})(f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)} g_{i(j'j)})}{\Sigma (1 - a_{i(j)})(f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)} g_{i(j'j)})} \tag{5.1}$$

$k_{(j)}$ este coeficientul de recirculaţie al sumei componenţilor i la subsistemul j;

$r_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i netransformat în subsistemul j şi suma cantităţilor de component i care alimentează subsistemul j, la o trecere;

$c_{i(jj')}$ — randamentul de transformare, la o trecere, în subsistemul j, a sumei componenţilor i în component i care alimentează subsistemul j';

$c_{i'(j)}$ — randamentul de transformare, la o trecere, în subsistemul j al sumei componenţilor i în component i'.

Înlocuind în ecuaţiile $A(1)—A(m'_{st})$ constantele $k_{i(j)}$, $r^{+}_{i(j)}$, $c^{+}_{i(jj')}$ şi $c^{+}_{i'(j)}$ cu cele exprimate prin ecuaţiile (1.1), (2.1), (3.1) şi (4.1) şi mărimea $p_{i(j)}$ cu cea exprimată prin ecuaţia (5.1), se obţine:

$$\Sigma g_{i(1)} = k(1)\Sigma(f_{i(01)} + b_{i(21)} g_{i(21)} + b_{i(31)} g_{i(31)} + \ldots + b_{i(m1)} g_{i(m1)}) = \Sigma(f_{i(01)} + b_{i(21)} g_{i(21)} + b_{i(31)} g_{i(31)} + \ldots + b_{i(m1)} g_{i(m1)} + g_{i(11)}) \qquad B(1)$$

$$\Sigma g_{i(2)} = k(2)\Sigma(f_{i(02)} + b_{i(12)} g_{i(12)} + b_{i(32)} g_{i(32)} + \ldots + b_{i(m2)} g_{i(m2)}) = \Sigma(f_{i(02)} + b_{i(12)} g_{i(12)} + b_{i(32)} g_{i(32)} + \ldots + b_{i(m2)} g_{i(m2)} + g_{i(22)}) \qquad B(2)$$

$$\Sigma g_{i(3)} = k(3)\Sigma(f_{i(03)} + b_{i(13)} g_{i(13)} + b_{i(23)} g_{i(23)} + b_{i(43)} g_{i(43)} + \ldots + b_{i(m3)} g_{i(m3)}) = \Sigma(f_{i(03)} + b_{i(13)} g_{i(13)} + b_{i(23)} g_{i(23)} + b_{i(43)} g_{i(43)} + \ldots + b_{i(m3)} g_{i(m3)} + g_{i(33)}) \qquad B(3)$$

$$\ldots\ldots\ldots

$$g_{i\,(mm)} = b_{i\,(m)} r_{i\,(m)} \Sigma g_{i\,(m)} - (1 - a_{i\,(m)})(f_{i\,(0m)} + b_{i\,(1m)} g_{i\,(1m)} + b_{i\,(2m)} g_{i\,(2m)} + \ldots + b_{i\,(m-1)\,m} g_{i\,(m-1)\,m}) \qquad B(m_s)$$

$$g_{i\,(10)} = (1 - b_{i\,(1)}) r_{i\,(1)} \Sigma g_{i\,(1)} \qquad B(m_{s_1})$$

$$g_{i\,(20)} = (1 - b_{i\,(2)}) r_{i\,(2)} \Sigma g_{i\,(2)} \qquad B(m_{s_2})$$

$$g_{i\,(30)} = (1 - b_{i\,(3)}) r_{i\,(3)} \Sigma g_{i\,(3)} \qquad B(m_{s_3})$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{i\,(m0)} = (1 - b_{i\,(m)}) r_{i\,(m)} \Sigma g_{i\,(m)} \qquad B(m_{st})$$

$$g_{i\,(21)} = b_{i\,(21)} g_{i\,(21)} + (1 - b_{i\,(21)}) g_{i\,(21)} = c_{i\,(21)} \Sigma g_{i\,(2)} \qquad B(m_{st_1})$$

$$g_{i\,(31)} = b_{i\,(31)} g_{i\,(31)} + (1 - b_{i\,(31)}) g_{i\,(31)} = c_{i\,(31)} \Sigma g_{i\,(3)} \qquad B(m_{st_2})$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots$$

$$g_{i\,(m1)} = b_{i\,(m1)} g_{i\,(m1)} + (1 - b_{i\,(m1)}) g_{i\,(m1)} = c_{i\,(m1)} \Sigma g_{i\,(m)} \qquad B(m_{stu})$$

$$g_{i\,(12)} = b_{i\,(12)} g_{i\,(12)} + (1 - b_{i\,(12)}) g_{i\,(12)} = c_{i\,(12)} \Sigma g_{i\,(1)} \qquad B(m_{stu_1})$$

$$g_{i\,(32)} = b_{i\,(32)} g_{i\,(32)} + (1 - b_{i\,(32)}) g_{i\,(32)} = c_{i\,(32)} \Sigma g_{i\,(3)} \qquad B(m_{stu_2})$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots$$

$$g_{i\,(m2)} = b_{i\,(m2)} g_{i\,(m2)} + (1 - b_{i\,(m2)}) g_{i\,(m2)} = c_{i\,(m2)} \Sigma g_{i\,(m)} \qquad B(m_{stuv})$$

$$g_{i\,(13)} = b_{i\,(13)} g_{i\,(13)} + (1 - b_{i\,(13)}) g_{i\,(13)} = c_{i\,(13)} \Sigma g_{i\,(1)} \qquad B(m_{stuv_1})$$

$$g_{i\,(23)} = b_{i\,(23)} g_{i\,(23)} + (1 - b_{i\,(23)}) g_{i\,(23)} = c_{i\,(23)} \Sigma g_{i\,(2)} \qquad B(m_{stuv_2})$$

$$g_{i\,(43)} = b_{i\,(43)} g_{i\,(43)} + (1 - b_{i\,(43)}) g_{i\,(43)} = c_{i\,(43)} \Sigma g_{i\,(4)} \qquad B(m_{stuv_3})$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots$$

$$g_{i\,(m3)} = b_{i\,(m3)} g_{i\,(m3)} + (1 - b_{i\,(m3)}) g_{i\,(m3)} = c_{i\,(m3)} \Sigma g_{i\,(m)} \qquad B(m_{stuvw})$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots\ldots$$

$$g_{i\,(1m)} = b_{i\,(1m)} g_{i\,(1m)} + (1 - b_{i\,(1m)}) g_{i\,(1m)} = c_{i\,(1m)} \Sigma g_{i\,(1)} \qquad B(m')$$

$$g_{i\,(2m)} = b_{i\,(2m)} g_{i\,(2m)} + (1 - b_{i\,(2m)}) g_{i\,(2m)} = c_{i\,(2m)} \Sigma g_{i\,(2)} \qquad B(m')$$

$$g_{i\,(3m)} = b_{i\,(3m)} g_{i\,(3m)} + (1 - b_{i\,(3m)}) g_{i\,(3m)} = c_{i\,(3m)} \Sigma g_{i\,(3)} \qquad B(m')$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \ldots\ldots$$

$$g_{i\,(m-1)\,m} = b_{l\,(m-1)\,m} g_{i\,(m-1)\,m} + (1 - b_{i\,(m-1)\,m}) g_{i\,(m-1)\,m} = c_{i\,(m-1)\,m} \Sigma g_{i\,(m-1)} \qquad B(m'_s)$$

$$\Sigma p_{i\,(1)} + \Sigma p_{i'\,(1)} = \Sigma (1 - a_{i\,(1)})(f_{i\,(01)} + b_{i\,(21)} g_{i\,(21)} + b_{i\,(31)} g_{i\,(31)} + \ldots + b_{i\,(m1)} g_{i\,(m1)}) + \Sigma c_{i'\,(1)} \Sigma g_{i\,(1)} \qquad B(m'_{s_1})$$

$$\Sigma p_{i\,(2)} + \Sigma p_{i'\,(2)} = \Sigma (1 - a_{i\,(2)})(f_{i\,(02)} + b_{i\,(12)} g_{i\,(12)} + b_{i\,(32)} g_{i\,(32)} + \ldots + b_{i\,(m2)} g_{i\,(m2)}) + \Sigma c_{i'\,(2)} \Sigma g_{i\,(2)} \qquad B(m'_{s_2})$$

$$\Sigma p_{i\,(3)} + \Sigma p_{i'\,(3)} = \Sigma (1 - a_{i\,(3)})(f_{i\,(03)} + b_{i\,(13)} g_{i\,(13)} + b_{i\,(23)} g_{i\,(23)} + b_{i\,(43)} g_{i\,(43)} + \ldots + b_{i\,(m3)} g_{i\,(m3)}) + \Sigma c_{i'\,(3)} \Sigma g_{i\,(3)} \qquad B(m'_{s_3})$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots

În acest scop, pentru fiecare subsistem al sistemului (fig. 2) se va aplica principiul maximizării funcției:

$$\max\ (z) = \begin{cases} v_{pi'(j)} \left(\Sigma\, p_{i(j)} + \Sigma\, p_{i'(j)} + \right. \\ v_{gi(j'j)} \left(1 - b_{i(j'j)}\right) g_{i(j'j)} \end{cases} \tag{7.0}$$

$v_{pi'(j)}$ este beneficiul pe unitatea de component i' rezultat din subsistemul j;

$v_{gi(j'j)}$ — beneficiul pe unitatea de component i rezultat din subsistemul j' care alimentează subsistemul j.

Restricțiile, conform ecuațiilor $B(1) - B(m'_{stu})$, sînt:

$$\Sigma\, g_{i(j)} = \Sigma\, (f_{i(0j)} + \Sigma\, b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)} + g_{i(jj)}) \tag{7.1}$$

$$g_{i(jj)} = b_{i(j)}\, r_{i(j)}\, \Sigma\, g_{i(j)} - (1 - a_{i(j)})\, (f_{i(0j)} + \Sigma\, b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)} \tag{7.s}$$

$$g_{i(j0)} = (1 - b_{i(j)})\, r_{i(j)}\, \Sigma\, g_{i(j)} \tag{7.t}$$

$$g_{i(j'j)} = b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)} + (1 - b_{i(j'j)})\, g_{i(j'j)} = c_{i(j'j)}\, \Sigma\, g_{i(j')} \tag{7.u}$$

$$\Sigma\, p_{i(j)} + \Sigma\, p_{i'(j)} = \Sigma\, (1 - a_{i(j)})\, (f_{i(0j)} + \Sigma\, b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)}) + \Sigma\, c_{i'(j)}\, \Sigma\, g_{i(j)} \tag{7.v}$$

$$h_{i(j)}\, \Sigma\, g_{i(j)} = f_{i(0j)} + \Sigma\, b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)} + g_{i(jj)} \tag{7.w}$$

Respectînd condiția ca numărul gradelor de libertate $w' - w$ al sistemului de ecuații (7.1)—(7.w) să fie egal cu numărul u al variabilelor $(1 - b_{i(j'j)})g_{i(j'j)} = x_u$ și aplicînd metoda programării liniare, soluția optimă obținută indică și decizia de menținere sau eliminare a subsistemului j, deoarece atunci cînd:

$$max\ (z) = v_{pi'(j)}\, (\Sigma\, p_{i(j)} + \Sigma\, p_{i'(j)})$$

rezultă că:

$$(1 - b_{i(j'j)})\, g_{i(j'j)} = 0$$
$$b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)} > 0$$

și subsistemul j se menține, iar atunci cînd:

$$\max\ (z) = v_{gi(j'j)}\, (1 - b_{i(j'j)})\, g_{i(j'j)}$$

rezultă că:

$$\Sigma\, p_{i(j)} + \Sigma\, p_{i'(j)} = 0$$
$$b_{i(j'j)}\, g_{i'(jj)} = 0$$

și subsistemul j se elimină.

În ceea ce privește distribuția cantității de component i care este recirculat, $g_{i(jj)}$, respectiv de component i netransformat care este folosit la un proces secundar, $g_{i(j0)}$, decizia se adoptă la nivelul subsistemului j pe baza analizei valorilor beneficiului $v_{pi'(j)}$ $(\Sigma p_{i(j)} + \Sigma p_{i'(j)})$ la diferite valori ale constantei $b_{i(j)}$, respectiv ale mărimii $g_{i(jj)}$, folosind, în acest scop, ecuațiile de bilanț (7.1)—(7.w).

Aplicînd la sistemul chimic format din m subsisteme principiul expus se obține următoarea funcție de eficiență:

$$\max\ (z) = v_{pi'(1)}\, (\Sigma\, p_{i(1)} + \Sigma\, p_{i'(1)}) + v_{pi'(2)}\, (\Sigma\, p_{i(2)} + \Sigma\, p_{i'(2)})$$

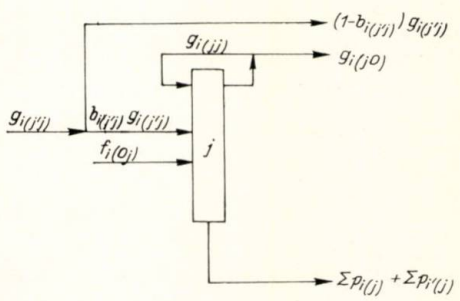


Fig. 2. Schema unui subsistem oarecare al sistemului chimic.

$$+ v_{pi'(3)}\, (\Sigma\, P_{i(3)} + \Sigma\, P_{i'(3)}) + \ldots + v_{pi'(m)}\, (\Sigma\, p_{i(m)} + \Sigma\, p_{i'(m)}) + v_{gi(21)}\, (1 - b_{i(21)})\, g_{i(21)} + v_{gi(31)}\, (1 - b_{i(31)})\, g_{i(31)} + \ldots + v_{gi(m1)}\, (1 - b_{i(m1)})\, g_{i(m1)} + v_{gi(12)}\, (1 - b_{i(12)})\, g_{i(12)} + v_{gi(32)}\, (1 - b_{i(32)})\, g_{i(32)} + \ldots + v_{gi(m2)}\, (1 - b_{i(m2)})\, g_{i(m2)} + v_{gi(13)}\, (1 - b_{i(13)})\, g_{i(13)} + v_{gi(23)}\, (1 - b_{i(23)})\, g_{i(23)} + v_{gi(43)}\, (1 - b_{i(43)})\, g_{i(43)} + \ldots + v_{gi(m3)}\, (1 - b_{i(m3)})\, g_{i(m3)} + \ldots + v_{gi(1m)}\, (1 - b_{i(1m)})\, g_{i(1m)} + v_{gi(2m)}\, (1 - b_{i(2m)})\, g_{i(2m)} + v_{gi(3m)}\, (1 - b_{i(3m)})\, g_{i(3m)} + \ldots + v_{gi(m-1)\,m}\, (1 - b_{i(m-1)\,m})\, g_{i(m-1)\,m} \qquad B\,(m'_{stu+1})$$

Restricțiile reprezentate de sistemul de ecuații $B(1)$—$B(m'_{stu})$, împreună cu funcția de eficiență reprezentată de ecuația $B(m'_{stu+1})$, constituie modelul matematic pentru optimizarea bilanțului de materiale al sistemului chimic format din m subsisteme, la care participă n' componenți.

Atunci cînd numărul gradelor de libertate ale sistemului de m'_{stu} ecuații cu w' necunoscute este egal cu numărul variabilelor $(1 - b_{i(j'j)})\, g_{i(j'j)}$, soluția optimă a modelului matematic prezentat poate fi obținută prin metoda programării liniare.

Datele inițiale minim necesare sînt: numărul maxim al subsistemelor (stadiilor) sistemului chimic și destinația acestora, constantele: $c_{i(jj')}$, $c_{i'(j)}$, $r_{i(j)}$, $a_{i(j)}$, $b_{i(j)}$, $h_{i(j)}$, $v_{pi'(j)}$, $v_{gi(j'j)}$ și un număr de mărimi $f_{i(0j)}$, $b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)}$, $(1 - b_{i(j'j)})\, g_{i(j'j)}$, $\Sigma g_{i(j)}$, $\Sigma p_{i(j)} + \Sigma p_{i'(j)}$, astfel încît să fie îndeplinită condiția menționată anterior, și anume:

$$w' - m'_{stu} = m'_{s} - m_{st}$$

În aplicațiile practice sînt cunoscute, uneori, debitele de component i, care este recirculat la același stadiu din care rezultă, $g_{i(jj)}$, și randamentele de

transformare ale componentului i în stadiul respectiv, după N treceri.

În aceste cazuri, randamentul de transformare la o trecere se calculează cu relațiile:

$$c_{i(jj')} = \frac{c(N)_{i(jj')}}{k(j)} \tag{8.1}$$

$$c_{i'(j)} = \frac{c(N)_{i'(j)}}{k(j)} \tag{8.2}$$

$c(N)_{i(jj')}$ este randamentul de transformare după N treceri prin subsistemul (stadiul) j a componentului i în component i care alimentează subsistemul j';

$c(N)_{i'(j)}$ — randamentul de transformare după N treceri în subsistemul j a componentului i în component i'.

Coeficientul de recirculație $k(j)$ se calculează cu ajutorul ecuațiilor $B(1)$—$B(m)$.

Pentru stabilirea modelului matematic prezentat în cadrul acestei lucrări, s-a considerat că elementul sistemului chimic, subsistemul (stadiul), este constituit dintr-o fază de transformare chimică (reacție) și de separare a produselor rezultate, deoarece un astfel de element constituie, în general, un element de optimizare a bilanțului de materiale.

Bibliografie

1. Badea, L., Rev. Chim., 23, nr. 10, 1972, p. 617.
2. Badea, L., Model matematic pentru simularea bilanțului de materiale al unui sistem chimic complex, Institutul politehnic — Iași, Simpozionul de ingineria proceselor chimice, Piatra Neamț, 26—30 sept. 1973.
3. Naghiev, M. F., Ucenie o reținculiaționih proțesah v himiceskoi tehnologhii, Baku, Azerbaigeanskoe Gosudarstvenoe Izdatelistvo, 1965.

RECENZIE

VI. BOLDYREV și K. MEYER : Festkorperchemie. Beiträge aus Forschung und Praxis (Chimia corpului solid. Contribuții din cercetare și practică). VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973, 565 p. format 230×165 mm, cu 293 fig. și 49 tabele.

Dezvoltarea rapidă a chimiei corpurilor solide este o urmare firească a progreselor înregistrate cu privire la cunoașterea structurii reale a corpurilor solide ca premiză pentru înțelegerea reacțiilor în fază solidă, în metodologia cercetării corpurilor solide, în aplicarea termodinamicii statistice la corpuri solide cristaline și în progresele simulării matematice a reacțiilor modelare, în special la rezolvarea problemelor de cinetică. Progresele rapide ale studiului mecanismelor de reacție ale corpurilor solide au fost favorizate în special de noile metode fizice de măsurare, analize și cercetări; prin aplicarea, de exemplu, a metodelor electrice, magnetice, optice și de spectroscopie la frecvență mare, precum și prin aplicarea atomilor marcați au putut fi lămurite mecanisme elementare, identificate faze intermediare, sau probleme speciale etc. Și progresele fizicii corpului solid, sînt premize importante pentru înțelegerea desfășurării reacțiilor în fază solidă.

Tendințele de dezvoltare în chimia corpurilor solide au fost reflectate în lucrarea prezentată, elaborată de 46 autori, sub coordonarea prof. Vladimir Bolyrev-Novosibirsk și prof. Klaus Meyer-Jenei. Nu s-a urmărit atît tratarea sistematică a diverselor domenii ale chimiei corpurilor solide în parte, cît și prezentarea unor problematici generale și a celor mai noi realizări în cercetările diferitelor domenii speciale ale acestei chimii din școlile țărilor socialiste, în special din U.R.S.S., R. P. Bulgaria, R. S. Cehoslovacă, R. D. Germană, R. P. Polonă, R. S. România și R. P. Ungară. S-a căutat să se reflecte cît mai multe aspecte structurale, cinetice și termodinamice ale chimiei corpului solid, precum și progresele metodice din acest domeniu. De asemenea, s-a urmărit a se releva marea însemnătate pe care o au astăzi reacțiile corpurilor solide în tehnică.

Contribuțiile diferiților autori au fost dispuse după diferitele domenii ale chimiei corpurilor solide.

Lucrarea începe cu o parte generală în care au fost tratate probleme referitoare la: defecte de puncte în cristale; însemnătatea defectelor de structură cristalină pentru reactivitatea corpurilor solide; procese de difuziune la transformări de faze; analiza cinetică la cercetarea reacțiilor chimice în fază solidă, aplicarea teoriei similitudinii la cinetica reacțiilor topochimice.

Ca metode speciale pentru cercetarea reacțiilor corpurilor solide sînt indicate: atomii marcați, cercetările calorimetrice a cineticii reacțiilor în faze solide; cercetarea reacțiilor topochimice cu spectroscopie Mössbauer și derivatografie; aplicarea spectroscopiei LR la reacțiile de descompunere termică a hidroxizilor și filosilicaților; aplicarea metodei de pierdere dielectrică la cercetarea reacțiilor chimice în fază solidă, cercetarea legităților diferitelor tipuri de procese topochimice prin metoda de adsorbție, cinetice și derivatografice.

O serie de contribuții se referă la reacție în sisteme de oxizi: cinetica și mecanismul reacțiilor corpurilor solide în sisteme de oxizi; cercetarea stadiilor inițiale ale interacțiunilor oxizilor metalici cu carbon, cinetica și mecanismele de reducere ale oxizilor metalici; mecanismul formării spinelilor, în special al feritelor; caracteristici structurale ale spinelilor și influența lor asupra reacțiilor în fază solidă.

În partea referitoare la reacțiile speciale ale corpurilor solide sînt prezentate: structura și reactivitatea semiconductoarelor covalente; hidruri și deuteruri ale nichelului și aliajelor cupru-nichel; descompunerea termică a substanțelor solide; cinetica și mecanisme ale reacțiilor de descompunere termică ale unor complecși; cinetica și mecanismul descompunerii termice a halogenaților de amoniu în stare solidă; descompunerea fotochimică și prin radiație a cristalelor ionice, reacții în fază solidă la procesul fotografic; cinetica reacției între bioxid de sulf gazos și carbonat de sodiu solid.

În final sînt abordate cîteva aspecte cu privire la reacții mecanochimice; transformări chimice în timpul activării corpurilor solide (tribochimie); modificarea reactivității corpurilor solide printr-o prealabilă prelucrare mecanică; descompunerea mecanochimică a substanțelor solide anorganice.

Fiecare problemă este studiată în mod unitar și completată cu o bibliografie bogată și adusă la zi.

Lucrarea, în totalitatea ei, reprezintă o valoroasă sursă de documentare pentru cei care se interesează de chimia corpurilor solide.

V. Pamfil

SINTEZA SCHEMELOR DE DISTILARE

Un proces cu mai multe stadii este caracterizat prin numărul stadiilor componente, natura acestora şi interconectările dintre stadii, respectiv prin ceea ce se numeşte structura procesului.

Schema tehnologică este o reprezentare grafică simplificată a structurii unui proces, deoarece evidenţiază toate elementele acesteia. De cele mai multe ori, schema tehnologică a unui proces nou se bazează numai pe experienţa anterioară a celor ce o elaborează şi, din acest punct de vedere, nu oferă certitudinea că s-a sintetizat schema optimă.

În timp ce programarea matematică devine rapid un instrument al optimizării proceselor în cadrul unei structuri date, sinteza structurii optime nu este încă suficient ghidată teoretic.

Necesitatea unei astfel de ghidări teoretice este din ce în ce mai semnalată în literatura de specialitate, dat fiind numărul mare al structurilor care pot fi generate pentru unul şi acelaşi proces şi a influenţei deosebite pe care structura însăşi o are asupra factorilor economici ai procesului.

În cadrul sintezei schemei tehnologice a unei instalaţii chimice, sinteza schemei de separare prin distilare a unui amestec multicomponent poate fi considerată ca o subproblemă independentă.

Schema tehnologică respectivă este constituită numai din stadii omogene, şi anume, agregate de distilare, iar numărul acestora depinde de numărul produselor finale ale separării. Aceste agregate de distilare pot fi, însă, interconectate în mod diferit, creînd un număr corespunzător de structuri posibile.

O metodă de stabilire a structurii optime constă în generarea tuturor structurilor posibile, urmată de evaluarea acestora şi selectarea structurii optime. Este evident că structura optimă va fi aceea prin care separarea dorită se realizează cu costuri minime.

La separarea în două produse A şi B a unui amestec AB, numărul de stadii necesare u este $u = 1$, numărul de structuri posibile S este $S = 1$, deci nu există problemă de optimizare.

Dacă, însă, trebuie separate trei produse A, B şi C dintr-un amestec ABC, în care aceste produse (fracţii, componenţi) sînt enumerate în ordinea descrescîndă a volatilităţilor, numărul necesar al stadiilor (coloanelor) u este $u = 2$, iar cel al structurilor posibile S este $S = 2$. Există două costuri de separare, dintre care costul cel mai mic, corespunde structurii optime.

Într-adevăr, în prima coloană se poate realiza fie separarea A de BC, fie separarea AB de C.

A doua coloană are sarcina separării unuia dintre produsele BC sau AB, după caz.

Secvenţa de coloane care realizează separarea componenţilor, unul cîte unul, ca produse de vîrf, se numeşte secvenţă directă, iar dacă componenţii se elimină pe rînd ca produse de bază separarea se realizează în secvenţă indirectă.

În mod asemănător, se pot stabili numărul stadiilor necesare u şi a structurilor posibile S, cînd numărul produselor separării v este $v > 3$.

Astfel, separarea în prima coloană a unui amestec format din 7 produse, fie ABCDEFG, se poate realiza în următoarele variante:

1. A şi BCDEFG; 2. AB şi CDEFG; 3. ABC şi DEFG; 4. ABCD şi EFG; 5. ABCDE şi FG şi 6. ABCDEF şi G

Separarea fiecăruia dintre produsele intermediare se poate realiza la rîndul său, în mai multe variante, astfel încît interconectarea stadiilor să fie o problemă combinatorială, a cărei dimensionalitate este dată de numărul v, al componenţilor din amestecul iniţial.

Numărul structurilor posibile S_v se obţine cu următoarea formulă de recurenţă:

$$S_v = \sum_{j=1}^{v-1} S_j \cdot S_{v-j} \qquad (1)$$

în care:

$$S_1 = S_2 = 1$$

O dată cu creşterea numărului de componenţi (produse), numărul structurilor posibile creşte aşa cum se arată în tabela 1.

Selectarea structurii optime prin evaluarea tuturor structurilor posibile devine impracticabilă pentru un număr mai mare de componenţi.

O primă simplificare în rezolvarea problemei constă în utilizarea costurilor relative de separare într-un singur stadiu (coloană) a produselor cu număr de componenţi i, egal, pentru toate separările posibile.

Se pot uşor stabili următoarele formule de recurenţă:

$$p_i = v - i + 1 \qquad (2)$$

$$s_i = i - 1 \qquad (3)$$

în care:

p_i este numărul produselor formate din i componenţi:

s_i — numărul variantelor de separare al unui produs format din i componenţi într-un singur stadiu de separare;

$i = 2, 3, \ldots v$.

Tabela 1

NUMĂRUL VARIANTELOR DE SCHEMĂ S_v, FUNCȚIE DE v

v	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
S_v	1	2	5	14	42	132	429	1430	4862	16796

Pentru fiecare grupă de produse cu număr de componenți i, egal, vor trebui deci stabilite un număr de costuri relative r_i dat de relația:

$$r_i = p_i \cdot s_i = v\,(i-1) - (i-1)^2 \qquad (4)$$

Aceste costuri relative pot fi reflectate de șirul numerelor: 1, 2,... r, în care nu număr mai mic corespunde unei separări mai ieftine.

Numărul grupelor de produse cu număr de componenți i, egal, se obține cu următoarea formulă de recurență:

$$n_v = v - 1 \qquad (5)$$

Se va observa că $n_v = u_v$, în care u_v este numărul coloanelor (stadiilor) necesare pentru separarea completă a unui amestec format din v componenți.

Utilizarea costurilor relative în locul celor reale limitează necesitatea calculului complet de dimensionare și evaluare numai la acele cazuri în care nu se poate stabili cert că o separare oarecare este mai ușoară decît alta, respectiv dacă este sau nu mai ieftină.

O metodă satisfăcătoare de stabilire a costurilor relative de separare se bazează pe următoarele observații:

1. Costul separării este proporțional cu debitul produsului de alimentare.
2. Separarea este mai grea (cost mai ridicat), dacă produsele ce trebuie separate au volatilități apropiate.
3. Specificarea unei purități avansate a produselor distilării, crește costul de separare.
4. Separarea este cu atît mai costisitoare, cu cît raportul între cantitatea de distilat și produsul de blaz, diferă mai mult de cifra unu.
5. Separarea care implică produse corosive este mai scumpă.

Aceste observații au dus la următoarele reguli heuristice aplicate în proiectare și citate în literatura de specialitate:

1. Pentru o alimentare avînd o compoziție aproximativ echimolară a tuturor componenților și volatilități relative apropiate între componenți, este preferată secvența directă.
2. În cazul unei alimentări în care un component este predominant, acesta va fi separat cît mai devreme în secvență.
3. Separarea cea mai dificilă se lasă la sfîrșit.
4. Produsele corosive (dacă există) se îndepărtează mai devreme.
5. Este de preferat separarea în care distilatul și produsul de blaz se află într-un raport cît mai apropiat de 1.
6. Reducerea numărului de extraproduse (produse care se recirculă sau care nu au utilizare) micșorează cheltuielile totale de separare.

Folosirea acestor observații și heuristice pentru grupe de produse, duce de cele mai multe ori la ordonarea corectă a costurilor relative de separare.

Ori de cîte ori ponderînd influența acestor heuristice nu avem certitudinea că o anumită separare este mai ieftină decît alta (cazuri puțin frecvente), se impune calculul de dimensionare.

O altă simplificare constă în aplicarea principiului de optimalitate a lui Bellman pentru însumarea costurilor de separare a stadiilor componente după formula de recurență a programării dinamice.

Un produs în care componenții sînt enumerați în ordine descrescîndă a volatilităților este complet determinat prin indicarea numărului de componenți i ($i = 1,2...v$) și a componentului cel mai ușor volatil k, ($k = 1,2,...\ (v - i + 1)$, folosindu-se, pentru identificarea lui, notația P_{ik}.

Această notație se citește: produsul cu i componenți, dintre care cel mai ușor volatil, este componentul k.

Astfel, de exemplu: ABCDEFG $\Longleftrightarrow$ $P_{7,1}$;

BCDE $\Longleftrightarrow$ $P_{4,2}$; $FG \Longleftrightarrow P_{2,6}$ etc.

Cu această notație ecuația de bilanț a separării într-un singur stadiu are forma:

$$P_{ik} = P_{sk} + P_{i-s,\ k+s} \qquad (6)$$

în care:

$s = 1,2,...(i-1)$ reprezintă numărul de componenți în distilat.

Următoarele ecuații de bilanț sînt echivalente:

$$\mathrm{ABCDEFG} = \mathrm{A} + \mathrm{BCDEFG} \Longleftrightarrow P_{7,1} = P_{1,1} + P_{6,2} \qquad (7)$$

$$\mathrm{BCDEF} = \mathrm{BC} + \mathrm{DEF} \Longleftrightarrow P_{5,2} = P_{2,2} + P_{3,4} \qquad (8)$$

$$\mathrm{CDEF} = \mathrm{CD} + \mathrm{EF} \Longleftrightarrow P_{4,3} = P_{2,3} + P_{2,5} \qquad (9)$$

Utilizînd același principiu de notare simbolizată, costul minim de separare în componenți a produsului P_{ik} este dat de următoarea formulă:

$$c_{ik} = \min\ (c_{iks} + c_{sk} + c_{i-s,k+s}) \qquad (10)$$

$$s = 1,\ 2,...(i-1)$$

în care:

c_{iks} este costul primului stadiu de separare a produsului P_{ik} în varianta în care distilatul este format din s componenți;

c_{sk} — costul minim de separare totală în componenți a distilatului ($c_{sk} = O$, pentru $s = 1$):

$c_{i-s,\ k+s}$ — costul minim de separare totală în componenți a produsului de fund ($c_{i-s,\ k+s} = O$, pentru $s = i-1$).

Tabela 2

COSTURILE RELATIVE DE SEPARARE, c_{iks}

i	s / k	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	1	2	1	r_i	p_i
		1						2					3				4			5		6		
7	1	1	4	6	2	3	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	1
6	1	5	10	2	8	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	2
	2	—	—	—	—	—	—	3	6	1	4	9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
5	1	9	3	8	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	3
	2	—	—	—	—	—	—	12	11	6	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	2	1	10	—	—	—	—	—	—		
4	1	5	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	4
	2	—	—	—	—	—	—	4	8	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	7	6	—	—	—	—	—	—	—		
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	10	11	—	—	—		
3	1	5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	5
	2	—	—	—	—	—	—	1	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	4	—	—	—	—	—	—	—	—		
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	8	—	—	—	—		
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	10	—		
2	1	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6	6
	2	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—		
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—		
	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6		

Formula (10) este formula de recurență a programării dinamice.

Aplicarea acestei formule presupune următoarele etape de calcul,care pot fi urmărite mai ușor cu ajutorul unui exemplu:

Fie de separat produsul $P_{7,1} \langle\!=\!\rangle$ ABCDEFG în componenții A, B, C,...G.

Numărul componenților v este $v = 7$.

Componenții A, B, C,...G sînt enumerați în ordinea descrescîndă a volatilităților. Se presupun cunoscute compoziția amestecului exprimată în % molare, natura componenților din punctul de vedere al coroziunii și volatilitățile acestora, date necesare pentru stabilirea costurilor relative.

Etapa 1. Se calculează cu formula (5) numărul stadiilor (coloanelor) necesare u_v și al grupelor n_v de produse formate din același număr de componenți i.

$$u_v = n_v = 6$$

Etapa 2. Se calculează cu formula (2) numărul produselor p_i, formate din $i = 2, 3, \ldots . v$ componenți (tabela 2).

Etapa 3. Se calculează cu formula (3) numărul variantelor de separare al fiecărui produs format din i componenți, într-un singur stadiu de separare (tabela 2).

Etapa 4. Se calculează cu formula (4) numărul costurilor relative r_i, pentru fiecare grupă de produse formate din i componenți (tabela 2).

Etapa 5. Se determină r_i costuri relative c_{iks}, pentru fiecare produs P_{ik}, pe baze heuristice sau după caz, prin calcul tehnico-economic de dimensionare și evaluare (tabela 2).

Valorile costurilor relative c_{iks} din tabela 2 sînt pur convenționale, avînd drept scop numai ilustrarea metodei.

Etapa 6. Se calculează cu formula (10) costurile minime c_{ik} de separare în componenți a produselor P_{ik}, utilizînd, în acest scop costurile relative c_{iks} din tabela 2.

6.1. *Costurile de separare a produselor P_{2k} sînt:*

$c_{2k} = c_{2ks}$ (tabela 2).

deoarece $s = 1$

6.2. *Costurile de separare a produselor P_{3k}*

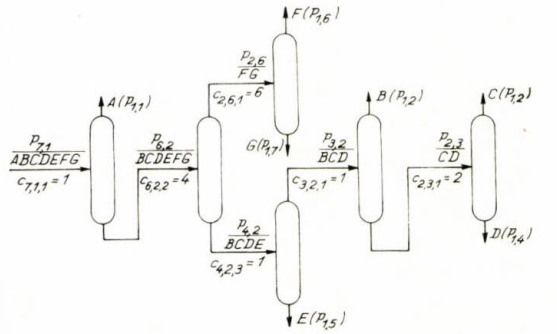
P_{3k}	$P_{1,3}$	$P_{3,2}$	$P_{3,3}$	$P_{3,4}$	$P_{3,5}$
s	1 2	1 2	1 2	1 2	1 2
c_{3ks}	5 2	1 3	9 4	6 8	7 10
c_{sk}	0 5	0 4	0 2	0 1	0 6
$c_{3-s\ k+s}$	4 0	2 0	3 0	1 0	6 0
c_{3k}	7	3	6	7	11

6.3. *Costurile de separare a produselor* P_{4k}

$P_{4,k}$	$P_{4,1}$	$P_{4,2}$	$P_{4,3}$	$P_{4,4}$
s	1 2 3	1 2 3	1 2 3	1 2 3
c_{4ks}	5 2 3	4 8 1	12 7 6	9 10 11
c_{sk}	0 5 7	0 4 3	0 2 6	0 3 7
$c_{4-k,\ k+s}$	3 2 0	6 3 0	7 1 0	11 6 0
c_{4k}	8	4	10	18

6.4. *Costurile de separare a produselor* P_{5k}

$P_{5,k}$	$P_{5,1}$	$P_{5,2}$	$P_{5,3}$
s	1 2 3 4	1 2 3 4	1 2 3 4
c_{4ks}	9 3 8 4	12 11 6 7	5 2 1 10
c_{sk}	0 5 7 8	0 4 3 4	0 2 6 10
$c_{5-k,\ k+s}$	4 6 3 0	10 7 1 0	18 11 6 6
c_{5k}	12	10	13



$$c_{7,1,1} + c_{6,2,2} + c_{4,2,3} + c_{3,2,1} + c_{2,6,1} + c_{2,3,1} =$$
$$= 1 + 4 + 1 + 1 + 6 + 2 = 15$$

Fig. 1. Schema (structura) optimă a separării produsului $P_{7,1} \Longleftrightarrow$ ABCDEFG.

6.5. *Costurile de separare a produselor* P_{6k}

P_{6k}	$P_{6,1}$	$P_{6,2}$
s	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5
c_{6ks}	5 10 2 8 7	3 6 1 4 9
c_{sk}	0 5 7 8 12	0 4 3 4 10
$c_{6-k,\ k+s}$	10 10 7 1 0	13 18 11 6 0
c_{6k}	15	14

6.6. *Costurile de separare a produselor* P_{7k}

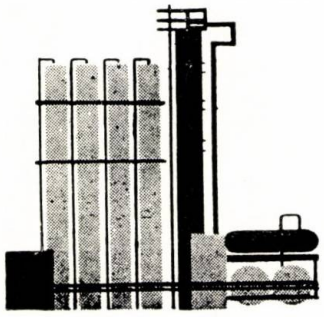
P_{7k}	$P_{7,1}$
s	1 2 3 4 5 6
c_{7ks}	1 4 6 2 3 5
c_{sk}	0 5 7 8 12 15
$c_{7-k,\ k+5}$	14 13 18 11 6 0
c_{7k}	15

Produsul P_{7k} este produsul de alimentare inițial, ABCDEFG, iar costul minim de separare al acestuia în componenții A, B,...G, este $c_{7k} = c_{7,1} = 15$, pentru schema de separare prezentată în figura 1.

Așa după cum rezultă din tabela 1, mai sînt posibile încă 131 de scheme care realizează aceeași separare a amestecului inițial, dar care necesită costuri mărite, comparativ cu schema optimă sintetizată prin metoda prezentată.

Bibliografie

1. Ionescu-Bălceşti, M. I., Teză de doctorat. Politehnică — Bucureşti, 1972.
2. Harbert, W. D., Petrol Refiner, **36**, nr. 3, 1957, p. 169.
3. King, C. J., Gantz, D. W. şi Barneş, F. J., Ind. Eng. Chem. Des. Development; **11**, nr. 2, 1972, p. 271.
4. Siirola, J. J. şi Rudd, D. F., Ind. Eng. Chem. Des. Development; **10**, nr. 3, 1971, p. 353.
5. Powers, Chem. Eng. Progress, **68**, nr. 8, 1972, p. 88.
6. Nishimura, H. şi Hiraizumi, Y., Intern. Chem. Eng. **11**, nr. 2, p. 183.
7. Hendry, J. E. şi Hughes, R. R., Chem. Eng. Progress, **68**, nr. 6, 1972, p. 71.
8. Hendry, J. E. şi Rudd, D. R., AICHE Journal, **19**, nr. 1, 1973, p. 1.
9. Wilde, D. J., Chem. Eng. Progress, **61**, nr. 3, 1965, p. 86.



V. V. Jinescu şi Mihaela Păunescu

Calculul maşinilor şi aparatelor industriei chimice care funcţionează la temperaturi ridicate sau la temperaturi coborîte (I)

1. Factorii determinanţi ai proiectării şi construcţiei maşinilor şi aparatelor industriei chimice

Factorii care determină construcţia şi dimensiunile maşinilor şi aparatelor industriei chimice (MAICh) derivă din rolul funcţional pe care acestea trebuie să-l îndeplinească. La stabilirea dimensiunilor caracteristice ale MAICh se ţine seamă: de tipul procesului (mecanic, termic, chimic, fizico-chimic) de modul de funcţionare (continuu sau periodic), de viteza de desfăşurare a procesului, de condiţiile termodinamice (presiune, temperatură, densitate, concentraţie), de starea de agregare a substanţelor prelucrate şi de variaţia acesteia în cursul desfăşurării procesului. În vederea proiectării, se mai impune cunoaşterea: produşilor intermediari şi secundari care se formează în timpul procesului, agresivităţii substanţelor formate, purităţii produsului, precum şi a altor restricţii tehnologice.

Modul de funcţionare (continuu sau discontinuu) şi viteza de desfăşurare a procesului influenţează construcţia şi preţul de cost al aparatului sau al maşinii. Instalaţiile cu funcţionare continuă sînt mai avantajoase decît cele cu funcţionare periodică, deoarece asigură o productivitate mai uniformă şi pot fi automatizate mai uşor. Utilizarea vitezelor mari de prelucrare a substanţelor fac instalaţiile tehnologice mai rentabile şi permit ca, la aceleaşi dimensiuni ale acestora, să se obţină producţii mai mari.

Forma şi calităţile materiei prime influenţează, de asemenea, construcţia utilajului. MAICh în care se prelucrează substanţe lichide şi gazoase sînt mai compacte şi mai eficace decît cele pentru prelucrarea materialelor solide. Transferul de căldură şi de masă are loc cu mai mare uşurinţă între lichide, vapori şi gaze, decît între acestea şi materialul solid (sub formă granulară, de exemplu).

Pe lîngă determinarea corectă a formei şi a dimensiunilor, una dintre cele mai importante probleme ale proiectării maşinilor şi aparatelor industriei chimice o reprezintă alegerea corespunzătoare a materialelor de construcţie. Parametrii de regim (presiunea şi temperatura) şi fluctuaţiile acestora, natura şi concentraţia substanţelor prelucrate, ca şi procedeul de execuţie a utilajului, determină alegerea materialului de construcţie. Marea varietate a substanţelor prelucrate (naturale şi sintetice), temperaturi de la aproape zero absolut pînă la zece mii de grade, presiuni de la vid înaintat pînă la zeci de mii de atmosfere, puritatea necesară produsului chimic, impun acordarea unei atenţii deosebite la alegerea materialului de construcţie şi a soluţiilor constructive.

Scoaterea *accidentală* din funcţiune a unui utilaj se datoreşte fie distrugerii lui sau unor părţi componente ale sale, fie impurificării produselor cu urme de oxizi (de exemplu, în industria medicamentelor de sinteză, a reactivilor de analiză, a fibrelor sintetice).

Scoaterea din funcţiune *înainte de termen* a unui utilaj poate fi determinată:

— de erori rezultate din aprecierea procesului fizico-chimic (considerarea unor viteze de coroziune mai mici decît cele reale, o insuficientă cunoaştere a variaţiei în timp a parametrilor de regim etc.);

— de alegerea necorespunzătoare a materialelor de construcţie; în multe cazuri, *nu* materialul ieftin este cel mai convenabil, trebuie să se ţină seamă şi de costul prelucrării, dar, mai ales, de parametri de regim şi de fluctuaţia acestora, de rezistenţa la coroziune şi la abraziune, de factorul hotărîtor al siguranţei mecanice în exploatare;

— de erori de calcul mecanic (acceptarea unor coeficienţi de siguranţă necorespunzători sau, ca urmare a dimensionării sumare, fără considerarea complexului de factori care determină solicitarea periculoasă);

— de alegerea unor soluţii constructive inadecvate;

— de erori în indicarea (sau neindicarea) unor tratamente termice, termochimice, mecanice;

— de *greşeli de execuţie* (abateri de formă, toleranţe nerespectate, sudare incorectă etc.);

— ca urmare a neprevederii aparaturii de măsură, control şi automatizare necesare, în cazul existenţei pericolului creşterii puternice a presiunii şi a temperaturii, în cursul desfăşurării procesului tehnologic;

— ca urmare a unor *greşeli de exploatare* a utilajelor (viteze de încălzire superioare celor admisibile, răcire incorectă de la temperatura de regim la temperatura ambiantă, strîngeri necontrolate ale îmbinărilor demontabile etc.).

Calculul MAICh care urmează să funcţioneze la temperaturi, T, ridicate se face diferit, după cum temperatura este inferioară sau superioară temperaturii de fluaj (T_{fl}) a materialului de construcţie.

De asemenea, se impune considerarea fenomenelor termomecanice care au loc în timpul punerii în funcţiune a MAICh (regim tranzitoriu), în timpul funcţionării (regim staţionar sau nestaţionar) şi la scoaterea din funcţiune (regim tranzitoriu).

Corpul principal al aparatelor şi maşinilor care funcţionează la presiune şi/sau la temperatură ridicată sau coborîtă este, de obicei, de formă cilindrică.

Totuși, unele rezervoare pentru depozitarea gazelor lichefiate se construiesc de formă sferică. La motoarele cu reacție cu alimentare prin dislocare (motoare cu durată mică de funcționare), rezervorul de aer comprimat pentru împingerea combustibilului (carburant sau oxidant) este de formă sferică [1]. Presiunea într-un asemenea recipient, la începutul funcționării motorului, este de circa 300 at. Forma sferică este însă adecvată și pentru unele reactoare chimice; ea poate fi utilizată, de exemplu, la proiectarea și realizarea reactoarelor pentru sinteza amoniacului.

Utilizarea corpurilor de formă sferică, în locul celor de formă cilindrică, este avantajoasă, deoarece: la un volum dat, corpul sferic are aria laterală minimă, iar la o presiune interioară dată, corpul sferic are grosimea peretelui minimă.

În concluzie, se va utiliza forma sferică pentru corpul aparatelor și mașinilor ori de cîte ori aceasta nu dăunează procesului, iar uzina constructoare are înzestrarea necesară realizării unor asemenea corpuri.

În această lucrare ne propunem să facem, o sinteză a stadiului actual al cunoștințelor privind calculul MAICh compuse din corpuri de formă cilindrică și sferică, pe care s-o completăm cu unele contribuții proprii. Dintre acestea din urmă, se menționează: relații și diagrame pentru calculul efortului unitar echivalent în corpurile sferice și cilindrice solicitate la presiune și temperatură ($T < T_{fl}$), calculul unor elemente de revoluție asamblate în paralel (cazul general), efectul dilatației termice asupra îmbinării dintre flanșă și mantaua cilindrică, în cazul acțiunii temperaturii și presiunii interioare, efectul regimului tranzitoriu pentru îmbinările cu flanșe.

În lucrare, urmează să se analizeze pe rînd bazele calculului, în condiții de regim staționar, în regim nestaționar și în regim tranzitoriu. Fiecare capitol va fi însoțit de exemple de calcul sugestive.

2. Bazele calculului în condiții de regim staționar

2.1. *Calculul MAICh care funcționează la temperaturii ridicate*

Funcționarea la temperaturi ridicate are drept consecință modificarea caracteristicilor mecanice ale materialului de construcție. Totodată, datorită diferenței de temperatură care apare între suprafețele interioară și exterioară ale peretelui, în acesta apar *eforturi unitare din temperatură*, ca urmare a împiedicării reciproce a deformării termice a straturilor alăturate de material.

Deoarece se admite că solicitările, la temperaturi mai mici decît temperatura de fluaj, T_{fl}, determină eforturi unitare inferioare limitei de curgere, principiul suprapunerii efectelor este aplicabil. Eforturi unitare pe o anumită direcție principală rezultă din suprapunerea algebrică a eforturilor unitare determinate de sarcini exterioare de natură mecanică (presiuni, forțe concentrate etc.) și a eforturilor unitare din temperatură.

A — Rezistența admisibilă în cazul $T < T_{fl}$ se calculează considerînd drept stare limită apariția curgerii sau ruperea:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_c^{(T)}}{c_c} \text{ sau } \sigma_a = \frac{\sigma_r^{(T)}}{c_r} \tag{1}$$

în care coeficienții de siguranță se aleg în funcție de tipul utilajului și de certitudinea corectitudinii metodei de calcul a eforturilor unitare. La recipientele cu perete subțire și la corpurile cu perete gros se aleg în funcție de particularitățile constructive și de calcul $c_c = 1{,}7 \ldots 2{,}0$. Pentru recipientele cu perete subțire, $c_r = 3{,}5 \ldots 4{,}5$ [2].

B — În cazul $T > T_{fl}$, cînd are loc deformarea lentă sub sarcină a materialului (fluaj), alegerea criteriului de calcul pentru stabilirea rezistenței admisibile depinde de destinația mașinii sau a aparatului. Aceasta depinde de faptul dacă drept factor limitativ pentru funcționarea corectă a mașinii sau aparatului trebuie considerată *depășirea unei anumite valori a deformației* sau *epuizarea capacității portante* pentru durata de serviciu [3].

La $T > T_{fl}$, rezistența admisibilă este determinată, pentru un material dat, de temperatură și de durata de serviciu: la mașinile sau aparatele pentru care este necesar ca *în punctul cel mai solicitat deformația să nu depășească deformația maximă admisibilă*, stabilită de condițiile tehnice, rezistența admisibilă se calculează pe baza limitei de fluaj, $\sigma_{fl}^{(T)}$;

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{fl}^{(T)}}{c_f} \tag{2}$$

în care $c_f = 1{,}1 \ldots 1{,}2$, iar $\sigma_f^{(T)}$ depinde de valoarea vitezei de fluaj medii $\dot{\varepsilon}_f = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\varepsilon_{max}}{t}$, unde:

t este durata de funcționare a mașinii sau aparatului, iar ε_{max} — deformația specifică maximă admisibilă, rezultată din condițiile de funcționare. Se aplică, de exemplu, la calculul turbinelor (jocul rotor-stator);

— la mașinile sau aparatele pentru care importanța hotărîtoare o are efortul unitar efectiv la sfîrșitul perioadei de seviciu (pe cînd variația dimensiunilor în timp are o influență relativ redusă asupra funcționării) calculul lui σ_a se face pe baza epuizării capacității portante:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_d^{(T)}}{c_d} \tag{3}$$

în care $c_d = 1{,}65$, iar rezistența de durată $\sigma_d^{(T)}$ depinde de temperatură și de durata de serviciu. Se utilizează la calculul conductelor tehnologice calde, a țevilor de cuptor, a mantalelor coloanelor și reactoarelor chimice etc.

C — Efortul unitar echivalent se calculează fie pe baza teoriei energiei de variație a formei (teoria a IV-a de rezistență):

$$\sigma_{ech} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2} \tag{4}$$

fie din teoria efortului unitar tangențial maxim (teoria a III-a de rezistență):

$$\sigma_{ech} = \sigma_{max} - \sigma_{min} \tag{5}$$

în care eforturile unitare pe direcțiile principale ale corpului studiat se determină în funcție de solicitările exterioare. În cazul numai a acțiunii presiunii, se utilizează relațiile [3], din tabela 1, în funcție de starea de solicitare pe care se contează (elastică, elastoplas-

Tabela 1

Eforturi unitare în corpuri solicitate la presiune interioară şi exterioară, în cazul $T < T_{fl}$

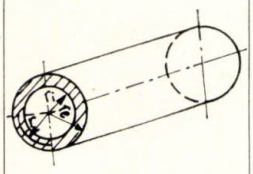
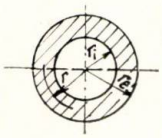
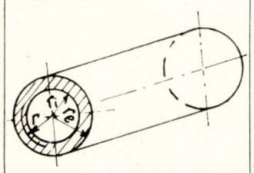
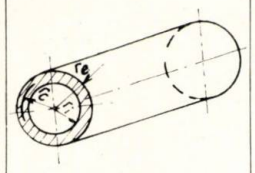
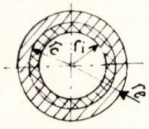
Corp cu perete gros / Efortul unitar	radial $\sigma_r^{(p)}$	inelar $\sigma_\theta^{(p)}$	meridional $\sigma_z^{(p)}$	Observaţii
A. Corpuri solicitate în domeniul elastic ($\sigma \leqslant \sigma_c$)				
1 *cilindric*  $\beta = \frac{r_e}{r_i}$; $\beta_r = \frac{r_e}{r}$	$-p_i \frac{\beta_r^2 - 1}{\beta^2 - 1} - p_e \frac{\beta^2 - \beta_r^2}{\beta^2 - 1}$	$p_i \frac{\beta_r^2 + 1}{\beta^2 - 1} - p_e \frac{\beta^2 + \beta_r^2}{\beta^2 - 1}$	$p_i \frac{1}{\beta^2 - 1} - p_e \frac{\beta^2}{\beta^2 - 1}$	— în cazul $p_e = 0$: $\beta_{IV} = \sqrt{\frac{\sigma_a}{\sigma_a - \sqrt{3} \cdot p_i}}$; $\beta_{III} = \sqrt{\frac{\sigma_a}{\sigma_a - 2 \cdot p_i}}$ — Presiunea care determină atingerea limitei de curgere la suprafaţa interioară $p_{i,c} = \frac{\beta^2 - 1}{\beta^2} \cdot \frac{\sigma_c}{k_1}$ unde $k_1 = \sqrt{3}$, la calculul după teoria a IV-a şi $k_1 = 2$, la calculul după teoria a III-a de rezistenţă
2 *sferic*  $\beta = \frac{r_e}{r_i}$; $\beta_r = \frac{r_e}{r}$	$-p_i \frac{\beta_r^3 - 1}{\beta^3 - 1} - p_e \frac{\beta^3 - \beta_r^3}{\beta^3 - 1}$	$\sigma_\theta = \sigma_z = p_i \frac{\frac{1}{2}\beta_r^3 + 1}{\beta^3 - 1} - p_e \frac{\frac{1}{2}\beta_r^3 + \beta^3}{\beta^3 - 1}$		$\beta_{III} = \beta_{IV} = \sqrt[3]{\frac{\sigma_a}{\sigma_a - 1{,}5(p_i - p_e)}}$ — Presiunea care determină atingerea limitei de curgere la suprafaţa interioară $(p_i - p_e)_c = \frac{2}{3} \cdot \frac{\beta^3 - 1}{\beta^3} \cdot \sigma_c^T$
B. Corpuri cu întreaga secţiune trecută în stare plastică				
3 *cilindric* 	$-2\tau_c \cdot \ln \beta_r$	$2\tau_c (1 - \ln \beta_r)$	$2\tau_c \left(\frac{1}{2} - \ln \beta_r\right)$	Presiunea care determină trecerea întreagii secţiuni în stare plastică: — La materiale ideal — plastice: $(p_i - p_e)_{pl} = 2\tau_c \ln \beta$ — La materiale cu consolidare: $(p_i - p_e)_{pl} = \tau_c[(1 - \lambda)(\beta^2 - 1) + 2\lambda \ln \beta]$
4 *sferic*	$-4\tau_c \ln \beta_r$	$\sigma_\theta = \sigma_z = 2\tau_c (1 - \ln \beta_r)$		Presiunea care determină trecerea întregii secţiuni în stare plastică la materiale ideal — plastice: $(p_i - p_i)_{pl} = 4\tau_c \ln \beta$
C. Corpuri cu secţiunea parţial trecută în stare plastică (pînă la $r = r_c$)				
5 *cilindric*  $\bar{\beta} = \frac{r_e}{r_c}$; $\beta^* = \frac{r_c}{r_i}$	Starea de eforturi unitare se calculează: — pentru zona solicitată în domeniul plastic, $r \in [r_i, r_c]$, cu relaţiile de la punctul 3 al tabelei; — pentru zona solicitată în domeniul elastic, $r \in [r_c, r_e]$, cu relaţiile de la punctul 1 al tabelei.			Presiunea internă care determină trecerea în stare plastică pînă la $r = r_c$: — La materiale ideal — plastice $p_{i,c} = \tau_c \left(\frac{\bar{\beta}^2 - 1}{\bar{\beta}^2} + 2 \ln \beta^*\right)$ — La materiale cu consolidare $p_{i,c} = \tau_c \left[\frac{\bar{\beta}^2 - 1}{\bar{\beta}^2} + (1 - \lambda)(\beta^{*2} - 1) + 2\lambda \ln \beta^*\right]$
6 *sferic*  $\bar{\beta} = \frac{r_e}{r_c}$; $\beta^* = \frac{r_c}{r_i}$	Starea de eforturi unitare se calculează: — pentru zona solicitată în domeniul plastic, $r \in [r_i, r_c]$, cu relaţiile de la punctul 4 al tabelei; — pentru zona solicitată în domeniul elastic, $r \in [r_c, r_e]$, cu relaţiile de la punctul 2 al tabelei.			Presiunea care determină trecerea în stare plastică pînă la $r = r_c$, la un material ideal-plastic: $(p_i - p_e)_c = \frac{2\tau_c}{\sqrt{3}} \left(\frac{\bar{\beta}^3 - 1}{\bar{\beta}^3} + 2\sqrt{3} \ln \beta^*\right)$

Tabela 2

Eforturi unitare din temperatură în cazul regimului termic staționar, la $T < T_{fl}$.

Corp			Temperatura peretelui la raza r	Eforturi unitare: radial $\sigma_r^{(T)}$	Eforturi unitare: inelar $\sigma_\theta^{(T)}$	Eforturi unitare: meridional $\sigma_z^{(T)}$	Observații
1	cilindric cu perete	gros	$T_r = T_e + (T_i - T_e)\dfrac{\ln \beta_r}{\ln \beta}$	$K_r \cdot m \cdot (T_i - T_e)$	$K_\theta \cdot m \cdot (T_i - T_e)$	$K_z \cdot m \cdot (T_i - T_e)$	$K_r = \dfrac{\beta_r^2 - 1}{\beta^2 - 1} - \dfrac{\ln \beta_r}{\ln \beta}$ $K_\theta = -\dfrac{\beta_r^2 - 1}{\beta^2 - 1} + \dfrac{1 - \ln \beta_r}{\ln \beta}$ $K_z = -\dfrac{2}{\beta^2 - 1} + \dfrac{1 - 2 \ln \beta_r}{\ln \beta}$ $m = \dfrac{E^{(T)} \cdot \alpha^{(T)}}{2\,[1 - \mu^{(T)}]}$; $\beta = \dfrac{r_e}{r_i}$; $\beta_r = \dfrac{r_e}{r}$
		subțire					$(K_\theta)_{r=r_i} = (K_z)_{r=r_i} = -1$ $(K_\theta)_{r=r_e} = (K_z)_{r=r_e} = +1$ $m = \dfrac{E^{(T)} \cdot \alpha^{(T)}}{2\,[1 - \mu^{(T)}]}$
2	sferic		$T_r = T_e + (T_i - T_e)\dfrac{\beta_r}{\beta - 1}$	$2 \cdot m \cdot K_r \cdot (T_i - T_e)$	$2 \cdot m \cdot K_\theta \cdot (T_i - T_e)$		$K_r = \dfrac{\beta\,(\beta + 1) - \beta_r\,(\beta^2 + \beta + 1) + \beta_r}{\beta^3 - 1}$ $K_\theta = K_z = \dfrac{2\beta\,(\beta + 1) - \beta_r\,(\beta^2 + \beta + 1) - \beta_r^3}{2\,(\beta^3 - 1)}$ $m = \dfrac{E^{(T)} \cdot \alpha^{(T)}}{2\,[1 - \mu^{(T)}]}$; $\beta = \dfrac{r_e}{r_i}$; $\beta_r = \dfrac{r_e}{r}$

tică sau plastică). În tabela 1, β_{III}, și β I_{IV} reprezintă valoarea lui β calculată cu teoria a III-a respectiv a IV-a de rezistență. La acțiunea numai a temperaturii se vor considera relațiile din tabela 2. În ambele cazuri, efortul unitar echivalent se calculează fără dificultate.

Un corp cu perete gros, de β dat, la o temperatură $T < T_{fl}$, *este utilizat economic din punct de vedere al solicitării mecanice*, dacă presiunea interioară este cuprinsă între o valoare minimă, corespunzătoare solicitării în domeniul elastic, și o valoare maximă, corespunzătoare trecerii întregii secțiuni în stare plastică (fig. 1). Relațiile recomandate pentru calculul lui β, sau a grosimii peretelui, în funcție de raportul $\frac{p_i}{\sigma_c^{(T)}}$ duc la valori ale lui β cuprinse între valorile determinate de cele două curbe extreme din figura 1. Invers, pentru β dat curbele extreme din figura 1 permit calculul valorilor limită-inferioară și superioară ale raportului $\frac{p_i}{\sigma_c^{(T)}}$ pentru care utilizarea corpului cu perete mai gros este economică. Corpul cu perete gros cu β dat este cu atît mai economic utilizat din punct de vedere al solicitării mecanice, cu cît raportul adimensional $\frac{p_i}{\sigma_c^{(T)}}$ este mai apropiat de valoarea sa maximă.

Corpurile care funcționează în condiții de presiune și de temperatură ridicată (la $T < T_{fl}$) sau scăzută, cînd pe grosimea peretelui apar eforturi unitare din presiune și din temperatură, se calculează utilizînd metoda suprapunerii efectelor (tabela 3), ceea ce impune ca $\sigma_{ech} < \sigma_c^{(T)}$.

2.1.1. *Efortul unitar echivalent la cilindrul supus acțiunii presiunii interne și temperaturii* (la $T < T_{fl}$).

Se impune calculul efortului unitar echivalent atît la raza interioară, cît și la raza exterioară a cilindrului, datorită efectului combinat al presiunii și al temperaturii. În acest scop, se utilizează relația (4).

A. Efortul unitar echivalent la raza interioară

Eforturile unitare determinate de acțiunea presiunii interne p_i, corespunzătoare solicitării în domeniul elastic, tabela 1, la raza $r = r_i$, (fig. 2—a):

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r^{(p)} &= -p_i \\ \sigma_\theta^{(p)} &= p_i \cdot \frac{\beta^2 + 1}{\beta^2 - 1} \\ \sigma_z^{(p)} &= p_i \cdot \frac{1}{\beta^2 - 1} \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

se însumează algebric cu eforturile unitare din temperatură [2], (tabela 2) la $r = r_i$ (fig. 2—b):

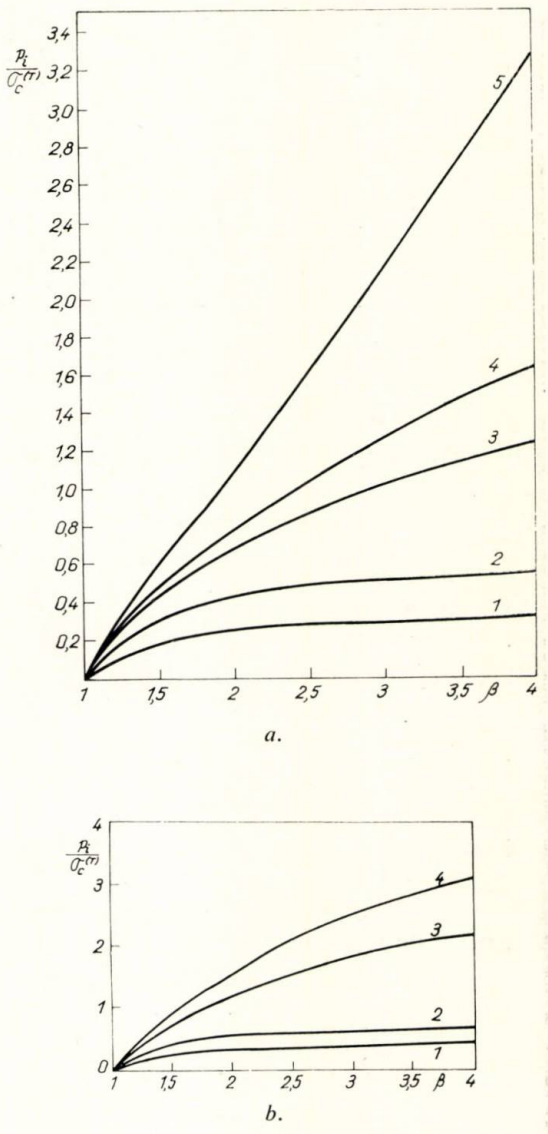


Fig. 1. Dependența raportului $\frac{p_i}{\sigma_c^{(T)}}$ de β (determinată pe baza teoriei a IV-a de rezistență), la un corp cu perete gros supus presiunii interioare p_i, la $T = T_0$:

a — corp cilindric, *b* — corp sferic.
Curbele corespund: *1* — atingerii rezistenței admisibile la suprafața interioară ($c_c = 1{,}7$); *2* — atingerii limitei de curgere la suprafața interioară; *3* — trecerii în stare plastică (ideal-plastică) pînă la raza medie geometrică; *4* — trecerii întregii secțiuni în stare plastică pentru material ideal-plastic; *5* — trecerea întregii secțiuni în stare plastică la un material cu consolidare, avînd: $E_p = 0{,}25\ E$ sau $\lambda = 0.75$.

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r^{(T)} &= 0 \\ \sigma_\theta^{(T)} &= \sigma_z^{(T)} = m \cdot K_i \cdot \Delta T \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

unde:

$$K_i = \frac{1}{\ln\beta} - \frac{2\ \beta^2}{\beta^2 - 1}$$

$$\Delta T = T_i - T_e$$

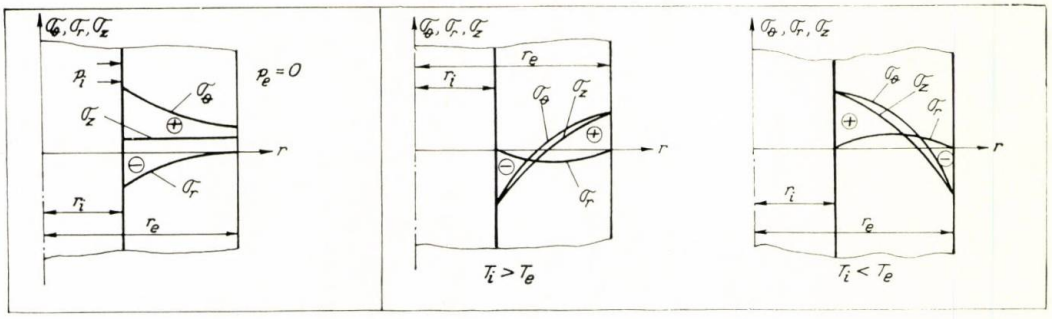


Fig. 2. Variația eforturilor unitare pe grosimea peretelui, (solicitat în domeniul elastic) datorită: *a* — presiunii interne p_i; *b* — temperaturii, în cazul $T_i > T_e$ și respectiv $T_i < T_e$.

Din relațiile (4), (6) și (7) și din tabela 3 se obține:

$$\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_i} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_\theta^{(T)}}{p_i}\right)^2 + 3\,\frac{\beta^2}{\beta^2-1}\left(\frac{\sigma_\theta^{(T)}}{p_i} + \frac{\beta^2}{\beta^2-1)}\right)}$$

sau, după unele transformări:

$$\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_i} = \sqrt{(C_T \cdot K_i)^2 + 3\,\frac{\beta^2}{\beta^2-1}\left(C_T \cdot K_i + \frac{\beta^2}{\beta^2-1}\right)} \quad (8)$$

în care:

$$C_T = \frac{m \cdot \Delta T}{p_i} \quad (9)$$

Variația raportului adimensional $\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_i}$ în funcție de C_T și β, în cazul corpului cilindric este reprezentată în figura 3.

Corpurile răcite la exterior sau în general cu $T_i > T_e$ au $C_T > 0$, spre deosebire de corpurile încălzite la exterior, care au $T_i < T_e$ și, deci, $C_T < 0$. Cazul $T_i > T_e$ este mai avantajos din punct de vedere al uniformității solicitării peretelui corpului cilindric.

B. Efortul unitar echivalent la raza exterioară

Eforturile unitare datorate presiunii interne, în cazul solicitării în domeniul elastic (tabela 1), la $r = r_e$ (fig. 2—a):

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r^{(p)} &= 0 \\ \sigma_\theta^{(p)} &= p_i \cdot \frac{2}{\beta^2-1} \\ \sigma_z^{(p)} &= p_i \cdot \frac{1}{\beta^2-1} \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

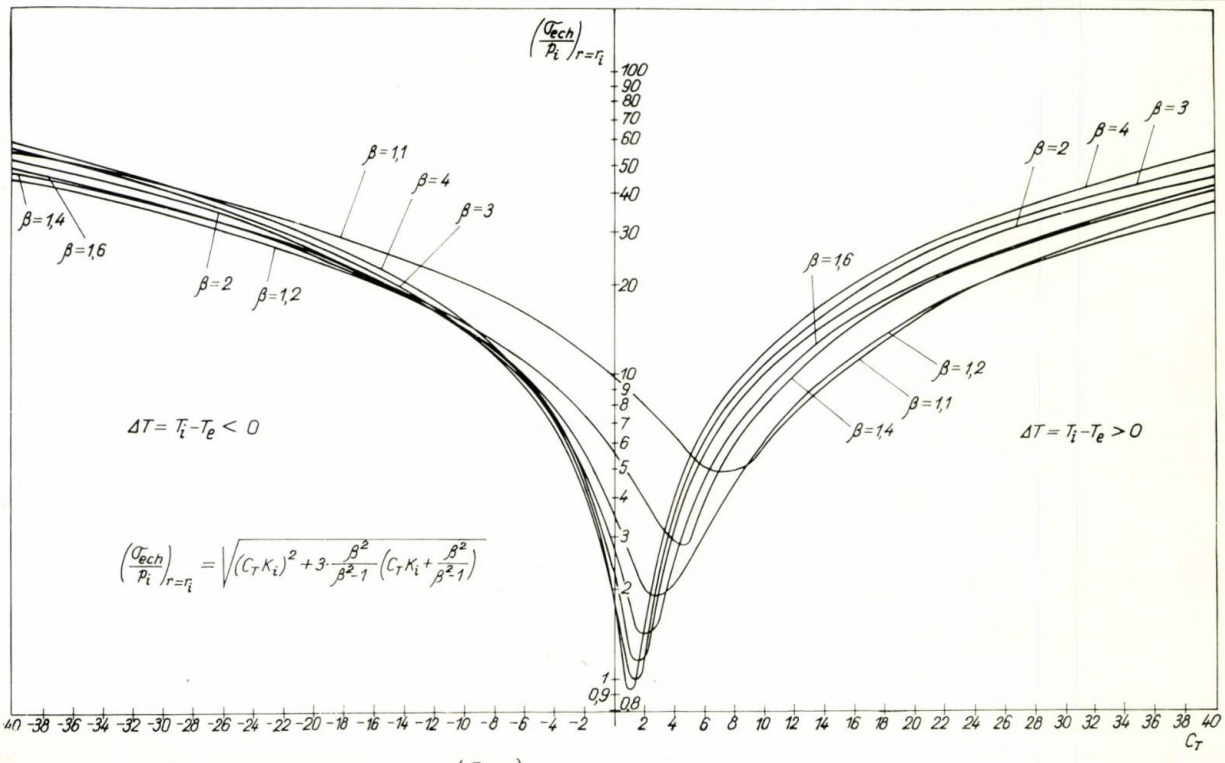


Fig. 3. Variația raportului $\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_i}$, în funcție de C_T și de β la corpul cilindric.

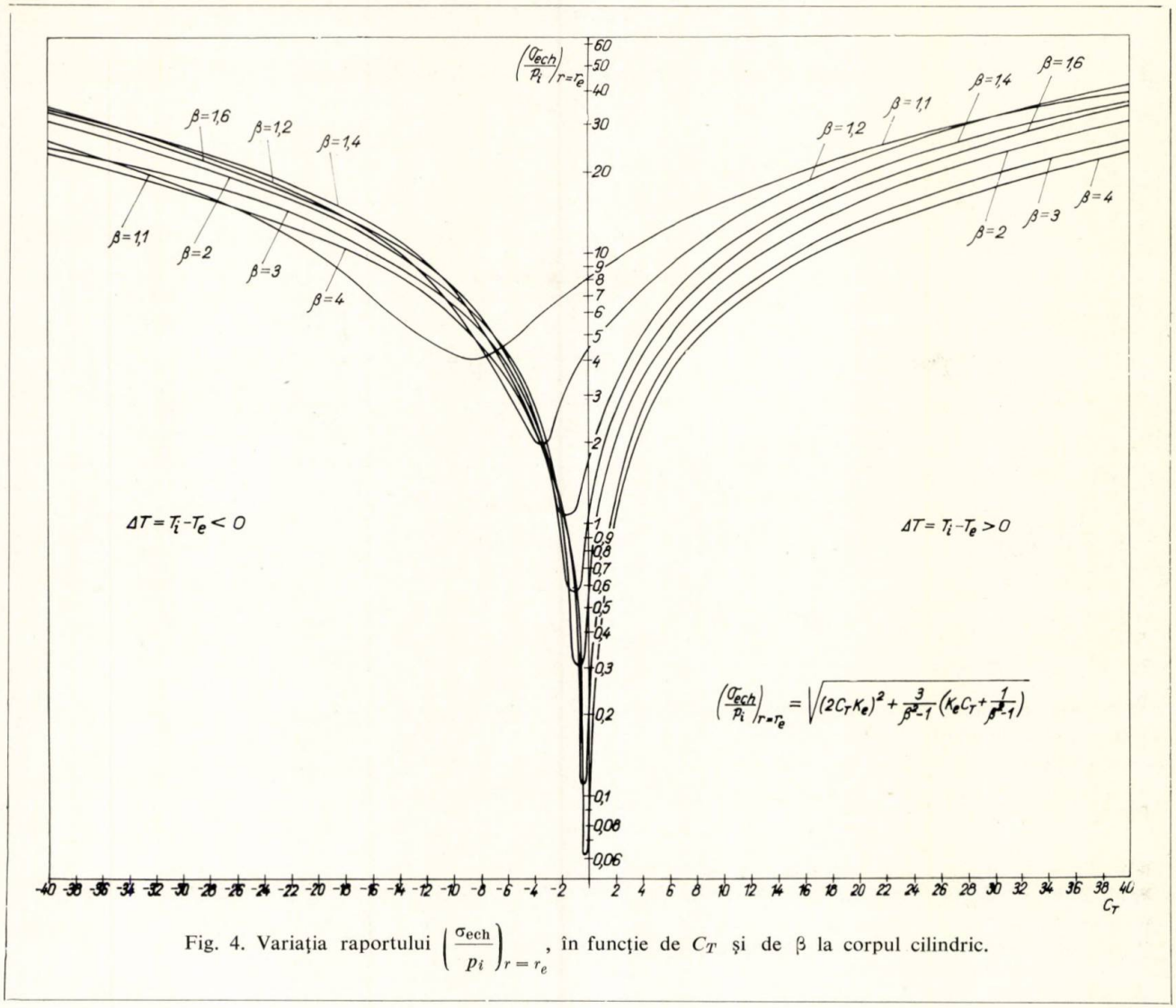


Fig. 4. Variația raportului $\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_e}$, în funcție de C_T și de β la corpul cilindric.

se sumează cu eforturile unitare din temperatură [2], (tabela 2), la $r = r_e$, (fig. 2 — b)

$$\left.\begin{aligned} \sigma_r^{(T)} &= 0 \\ \sigma_\theta^{(T)} = \sigma_z^{(T)} &= m \cdot K_e \cdot \Delta T \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

în care:

$$K_e = \frac{1}{\ln \beta} - \frac{2}{\beta^2 - 1}$$

$$\Delta T = T_i - T_e$$

Din relațiile (4), (10) și (11) și din tabela 3 rezultă:

$$\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_e} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_\theta^{(T)}}{p_i}\right) + \frac{3}{\beta^2 - 1} \cdot \frac{\sigma_\theta^{(T)}}{p_i} + \frac{1}{\beta^2 - 1}}$$

sau:

$$\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_e} = \sqrt{(C_T \cdot K_e)^2 + \frac{3}{\beta^2 - 1} C_T \cdot K_e + \frac{1}{\beta^2 - 1}} \tag{12}$$

Variația raportului $\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_e}$ este redată pentru cazul cilindrului, în figura 4.

Prin particularizări, din relațiile (8) și (12) ale corpului cilindric, se obține:

— efortul unitar echivalent, numai în cazul acțiunii presiunii interioare ($T = T_0$):

$$\left(\frac{\sigma_{ech}^{(p)}}{p_i}\right)_{r=r_i} = \sqrt{3} \cdot \frac{\beta^2}{\beta^2 - 1} \tag{8.1}$$

$$\left(\frac{\sigma_{ech}^{(p)}}{p_i}\right)_{r=r_e} = \sqrt{3} \cdot \frac{1}{\beta^2 - 1} \tag{12.1}$$

— efortul unitar echivalent numai în cazul acțiunii temperaturii ($p = 1$ atm.):

$$\left(\sigma_{ech}^{(T)}\right)_{r=r_i} = m \cdot K_i \cdot (T_i - T_e) \tag{8.2}$$

$$\left(\sigma_{ech}^{(T)}\right)_{r=r_e} = m \cdot K_e \cdot (T_i - T_e) \tag{12.2}$$

Din relațiile (8.1) și (12.1), se obține:

$$\frac{\left(\sigma_{ech}^{(p)}\right)_{r=r_i}}{\left(\sigma_{ech}^{(p)}\right)_{r=r_e}} = \beta^2, \tag{8.3}$$

ceea ce înseamnă că cu cît β este mai mare, cu atît este mai neuniformă solicitarea pe grosimea peretelui cilindric, în cazul acțiunii numai a presiunii interne.

Tabela 3

Eforturi unitare în corpuri solicitate la presiune și care funcționează la temperaturi ridicate $T < T_{fl}$

Corp \ Efort unitar	radial, σ_r	inelar, σ_θ	meridional, σ_z	Observații
cilindric și sferic	$\sigma_r^{(p)} + \sigma_r^{(T)}$	$\sigma_\theta^{(p)} + \sigma_\theta^{(T)}$	$\sigma_z^{(p)} + \sigma_z^{(T)}$	— Relațiile se aplică numai în domeniul solicitării elastice a materialului corpului. — La $T_i > T_e$ (corp încălzit din interior și supus presiunii interioare), rezultă o uniformizare a încărcării peretelui, deoarece $\left[\sigma_\theta^{(p)}, \sigma_z^{(p)}\right]_{r=r_i} > 0$ pe cînd $\left[\sigma_\theta^{(T)}, \sigma_z^{(T)}\right]_{r=r_i} < 0$, încît are loc o consolidare aparentă a corpului. — La $T_i < T_e$ (corp încălzit de la exterior și supus presiunii interioare), $\left[\sigma_\theta^{(p)}, \sigma_z^{(p)}\right]_{r=r_i} > 0$, $\left[\sigma_\theta^{(T)}, \sigma_z^{(T)}\right]_{r=r_i} > 0$, încît se accentuează neuniformitatea încărcării pe grosimea peretelui.

În mod analog, din relațiile (8.2) și (12.2), în cazul eforturilor unitare din temperatură, se obține:

$$\frac{\left(\sigma_{ech}^{(T)}\right)_{r=r_i}}{\left(\sigma_{ech}^{(T)}\right)_{r=r_e}} = \frac{(\beta^2 - 1) - 2\beta^2 \ln \beta}{(\beta^2 - 1) - 2 \ln \beta} \tag{8.4}$$

Diferența de temperatură ΔT depinde de conductivitatea termică a peretelui corpului cu perete gros. La același flux de căldură, q:

$$\Delta T = T_i - T_e = q \cdot \frac{\delta}{\lambda},$$

valoarea lui ΔT este cu atît mai mare, cu cît coeficientul conductivității termice, λ, este mai mic. Corpurile cu perete gros realizate din tablă înfășurată sau din bandă profilată, datorită straturilor de aer dintre table, au un coeficient de conductivitate termică mai mic decît cel al corpului cu perete gros masiv. La corpurile obținute prin înfășurare din tablă sau din bandă, repartiția eforturilor unitare inelare din presiune este aceeași ca la corpul cu perete masiv, pe cînd eforturile unitare din temperatură sînt mai mari decît la corpul cu perete gros masiv.

2.1.2. *Efortul unitar echivalent la o sferă cu perete gros supusă acțiunii presiunii interne și temperaturii* ($T < T_{fl}$)

Printr-un procedeu analog celui de la cilindru, cu utilizarea relațiilor din tabelele 1 și 2 a relației (4) se obține:

— la raza interioară:

$$\sigma_r^{(p)} = -p_i; \quad \sigma_\theta^{(p)} = \sigma_z^{(p)} = p_i \cdot \frac{1 + \frac{1}{2}\beta^3}{\beta^3 - 1}$$

$$\sigma_r^{(T)} = 0; \qquad \sigma_\theta^{(T)} = \sigma_z^{(T)} = 2 \cdot m \cdot K_i \cdot \Delta T$$

și:

$$\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_i} = 2 \cdot C_T K_i + 1{,}5 \cdot \frac{\beta^3}{\beta^3 - 1} \tag{13}$$

în care:

$$K_i = \frac{\beta + \beta^2 - 2\beta^3}{2(\beta^3 - 1)}$$

$$\Delta T = T_i - T_e$$

Relația (13) este reprezentată grafic în funcție de $C_T = \frac{m \cdot \Delta T}{p_i}$ pentru diferite valori ale lui β (fig. 5):

— la raza exterioară:

$$\sigma_r^{(p)} = 0; \quad \sigma_\theta^{(p)} = \sigma_z^{(p)} = \frac{1{,}5}{\beta^3 - 1} \cdot p_i$$

$$\sigma_r^{(T)} = 0; \quad \sigma_\theta^{(T)} = \sigma_z^{(T)} = 2 \cdot m \cdot K_e \cdot \Delta T$$

$$\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_e} = 2 \cdot C_T \cdot K_e + \frac{1{,}5}{\beta^3 - 1} \tag{14}$$

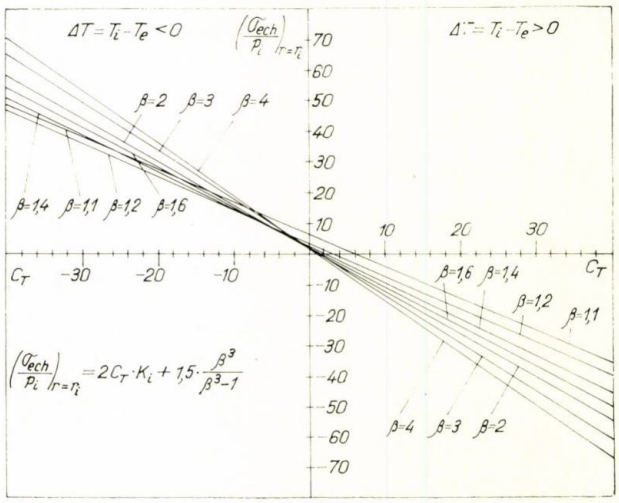


Fig. 5. Variația raportului $\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_i}$, în funcție de β și C_T la sferă.

în care:

$$K_e = \frac{\beta^2 + \beta - 2}{2(\beta^3 - 1)}$$

Pentru un caz dat $\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_e}$, se poate determina cu ajutorul figurii 6. Din relaţiile (13) şi (14) pentru corpul sferic rezultă, de asemenea:

— efortul unitar echivalent numai, în cazul acţiunii presiunii interne:

$$\left(\frac{\sigma_{ech}^{(p)}}{p_i}\right)_{r=r_i} = 1{,}5 \cdot \frac{\beta^3}{\beta^3 - 1} \tag{13.1}$$

$$\left(\frac{\sigma_{ech}^{(p)}}{p_i}\right)_{r=r_e} = 1{,}5 \cdot \frac{1}{\beta^3 - 1} \tag{14.1}$$

— efortul unitar echivalent, numai în cazul acţiunii diferenţei de temperatură $\Delta T = T_i - T_e$,

$$\begin{aligned} \left(\sigma_{ech}^{(T)}\right)_{r=r_i} &= 2 \cdot m \cdot K_i \cdot (T_i - T_e) \\ \left(\sigma_{ech}^{(T)}\right)_{r=r_e} &= 2 \cdot m \cdot K_e \cdot (T_i - T_e) \end{aligned} \tag{13.2}$$

Din relaţiile (13.1) şi (14.1) rezultă

$$\frac{\left(\sigma_{ech}^{(p)}\right)_{r=r_i}}{\left(\sigma_{ech}^{(p)}\right)_{r=r_e}} = \beta^3 \tag{13.3}$$

relaţie care exprimă neuniformitatea solicitării peretelui corpului sferic, în cazul acţiunii numai a presiunii interne.

Analog, din relaţiile (13.2) şi (14.2), pentru cazul eforturilor unitare din temperatură, se obţine:

$$\frac{\left(\sigma_{ech}^{(T)}\right)_{r=r_i}}{\left(\sigma_{ech}^{(T)}\right)_{r=r_e}} = \frac{\beta(-2\beta^2 + \beta + 1)}{\beta^2 + \beta - 2} \tag{13.4}$$

Graficele din figurile 3—6 pot fi utilizate fie pentru verificarea unei construcţii date, fie pentru o dimensionare preliminară, urmînd ca dimensionarea finală să se facă după caz, cu una din relaţiile (8), (12), (13) sau (14), pentru situaţia cea mai dezavantajoasă. În acest scop, se va face înlocuirea:

$$\frac{\sigma_{ech}}{p_i} = \frac{\sigma_a^{(T)}}{p_i} \tag{15}$$

corespunzător materialului de construcţie şi condiţiilor de regim, după care, în funcţie de condiţiile de funcţionare cele mai dezavantajoase, se va determina valoarea lui β.

2.1.3. *Efortul unitar echivalent în corpul cilindric care funcţionează în condiţii de fluaj* ($T > T_{fl}$).

La corpurile supuse presiunii funcţionînd la $T > T_{fl}$ în regim de fluaj staţionar, starea de eforturi unitare rezultă din relaţiile [3] din tabela 4. Comportarea la fluaj este influenţată de starea de ecruisare a materialului. Un material iniţial deformat plastic (parţial sau total), dacă este solicitat la eforturi unitare mai mici cu 10—20% decît limita de curgere, funcţionînd în condiţii de fluaj ($T > T_{fl}$), manifestă

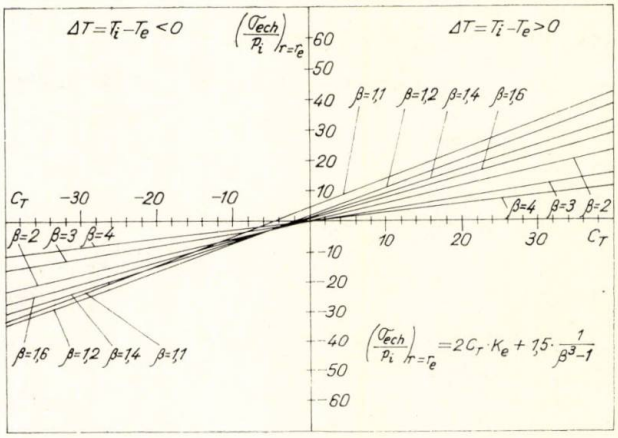


Fig. 6. Variaţia raportului $\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i}\right)_{r=r_e}$, în funcţie de β şi C_T la sferă.

o foarte puternică variaţie în timp a deformaţiei. Deformaţiile de fluaj, în acest caz, sînt cu un ordin de mărime superioare celor observate în absenţa unei ecruisări preliminare (fig. 7). Alura în S a curbei 3 (fig. 7) este caracteristică fluajului după ecruisare. S-a constatat experimental, că, în fiecare caz, suma dintre deformaţia remanentă iniţială (urmare a deformării plastice preliminare) şi deformaţia ca urmare a fluajului este, la rupere, aproape egală cu lungimea palierului de curgere [4].

Rezultă de aici, că este contraindicat să se construiască corpuri autofretate care urmează să lucreze în condiţii de fluaj.

Efortul unitar echivalent, în cazul funcţionării în condiţii de fluaj staţionar, se obţine pe baza stării de eforturi unitare corespunzătoare (tabela 4), compuse conform relaţiei (4). Efortul unitar echivalent la raza r a unui corp cilindric are expresia:

$$\left(\frac{\sigma_{ech}}{p_i - p_e}\right)_r = \frac{\sqrt{3}}{n} \cdot \frac{\beta_r^{\frac{2}{n}}}{\beta^{\frac{2}{n}} - 1} \tag{16}$$

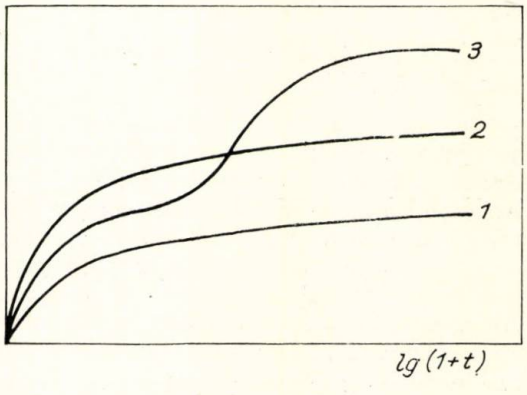


Fig. 7. Variaţia deformaţiei plastice relative, ε_p, în timp, în cazul fluajului staţionar al oţelurilor maleabile. (Efectul ecruisării preliminare asupra comportării la fluaj):

1 — Fluaj la încărcare cu sarcină constantă, cu $\sigma < \sigma_c$.

2 — Fluaj la încărcare cu sarcină constantă, cu $\sigma > \sigma_c$

3 — Fluaj la încărcare cu sarcină constantă, cu $\sigma = (0{,}8 \ldots 0{,}9)\sigma_c$, aplicată după ecruisare prealabilă.

Tabela 4

Eforturi unitare și deformații în corpuri solicitate la presiune și care funcționează în condiți de fluaj staționar, $T > T_{fl}$

Corp \ Efort unitar		radial $\sigma_r^{(f)}$	inelar $\sigma_\theta^{(f)}$	meridional $\sigma_z^{(f)}$	Observații
1	Cilindru cu perete subțire	0	$\frac{p_i(D+\delta)}{2\delta}$	$\frac{p_i(D+\delta)}{4\delta}$	— Calculul în ipoteza fluajului staționar se aplică dacă timpul de funcționare al corpului este destul de mare, încît perioada de redistribuire a eforturilor unitare să poată fi considerată scurtă, în comparație cu timpul total de funcționare al corpului. — Relațiile sînt deduse în baza următoarelor ipoteze: $-\dot{\varepsilon}_p = B(t)\cdot\sigma^n$ — încălzirea este uniformă, ceea ce face ca în cazul fluajului staționar eforturile unitare din temperatură să poată fi neglijate. S-a notat $\Omega(t) = \int_0^t B(t)\cdot dt$ t — timp.
		Deformații specifice : $\varepsilon_z = 0$ $\varepsilon_\theta = -\varepsilon_r = 1{,}5\,\frac{[1 + E^{(T)}\cdot\sigma_i^{n-1}\cdot\Omega(t)]}{E^{(T)}}\cdot\sigma_z$ $\sigma_i = \sigma_z\sqrt{3}$			
2	Cilindru cu perete gros	$C_1 - C_2\cdot\beta_r^{\frac{2}{n}}$	$C_1 + \frac{2-n}{n}C_2\beta_r^{\frac{2}{n}}$	$C_1 - \frac{n-1}{n}C_2\beta_r^{\frac{2}{n}}$	
		$C_1 = \frac{p_i - \beta^{\frac{2}{n}}\cdot p_e}{\beta^{\frac{2}{n}} - 1}$; $C_2 = \frac{p_i - p_e}{\beta^{\frac{2}{n}} - 1}$; $\beta_r = \frac{r_e}{r}$; $\beta = \frac{r_e}{r_i}$			
		Deformația radială : $\Delta r = \frac{\text{sign}\,(p_i - p_e)}{r}\left[\frac{3^{\frac{n+1}{2}}}{2\cdot n^n} - \left(\frac{p_i - p_e}{\beta^{\frac{2}{n}} - 1}\right)^n\cdot r_e^2\cdot\Omega(t)\right]$			

în care $\beta_r = \beta$ la $r = r_i$ și $\beta = 1$ la $r = r_e$.
Din relația (16) se obține:

$$\frac{(\sigma_{ech})_{r=ri}}{(\sigma_{ech})_{r=re}} = \beta^{\frac{2}{n}} \qquad (17)$$

Deoarece $n > 1$ rezultă că, în condiții de fluaj, solicitarea corpului cilindric cu perete gros este mai uniformă decît în cazul acțiunii presiunii interioare la temperatura mediului ambiant $T = T_0$, [relația (8.3)].

2.2. *Calculul MAICh care funcționează la temperaturi scăzute*

Funcționarea la temperaturi scăzute, sub zero grade Celsius, are drept consecință: mărirea rezistenței la rupere, a durității, a limitei de curgere și a modulului de elasticitate; modificarea neînsemnată a gîtuirii specifice și a lungirii specifice; scăderea considerabilă a rezilienței (fragilizare la rece), în special la temperaturi inferioare temperaturii critice de fragilizare.

Alegerea materialelor de construcție pentru temperaturi scăzute se va face ținînd seama de reziliență. Se recomandă ca reziliența să nu fie mai mică decît $3\,\frac{daN.m}{cm^2}$. În calculele de rezistență a mașinilor și a aparatelor care funcționează la temperaturi scăzute, este suficient să fie considerate caracteristicile mecanice σ_r sau σ_c la temperatura T_o.

Efortul unitar echivalent se calculează, în acest caz, cu relațiile corespunzătoare pentru $T < T_{fl}$, prin suprapunerea efectelor determinate de acțiunea factorilor externi, deoarece și în acest caz diferența de temperatură $\Delta T = T_i - T_e$ provoacă eforturi unitare din temperatură, care se suprapun peste cele datorate celorlalți factori externi, respectîndu-se condiția $\sigma_{ech} < \sigma_c^T$.

2.3. *Aplicații*

Spre a pune mai bine în evidență efectele presiunii și ale temperaturii asupra stării de solicitare, relațiile expuse sînt aplicate, în continuare, la calculul stării de eforturi unitare din corpurile cilindric și sferic.

2.3.1. *Corp cilindric*

Pentru un corp cilindric cu $\beta = 1{,}925$, construit dintr-un material ale cărui caracteristici mecanice sînt date, se calculează starea de eforturi unitare în următoarele cazuri (tabela 5):

A. Temperatura de regim $T < T_{fl}$

Se constată că:
Efortul unitar echivalent maxim se obține în cazul acțiunii combinate a presiunii interioare și a încălzirii exterioare, cînd $T = T_i - T_e < 0$ (pct. 6 în tabela 5). Aceasta este în același timp și situația care corespunde celei mai mari neuniformități a încărcării peretelui corpului. Raportul $\frac{(\sigma_{ech})_{r=ri}}{(\sigma_{ech})_{r=re}} = \frac{3010}{337} = 8{,}94$ este în acest caz maxim.

Tabela 5

Corp cilindric

Datele problemei:

$p_i = 1000 \frac{daN}{cm^2}$ A) $T = 300°C < T_{fl}$

$p_e = 500 \frac{daN}{cm^2}$ B) $T = 500°C > T_{fl}$

$\beta = 1{,}925$

Material: oțel, cu următoarele caracteristici:

$\sigma_c^{20°} = 5200 \frac{daN}{cm^2}$; $\sigma_c^{500°} = 3650 \frac{daN}{cm^2}$

$\sigma_c^{300°} = 4000 \frac{daN}{cm^2}$; $\sigma_d^{500°} = 1600 \frac{daN}{cm^2}$

$n = 4{,}42$

$E^T = 2 \times 10^6 \frac{daN}{cm^2}$

$\mu^T = 0{,}3$

$\alpha^T = 13{,}72 \times 10^{-6}$ grd^{-1}

$m = \frac{E^T \cdot \alpha^T}{2(1 - \mu^T)} = 19{,}45$

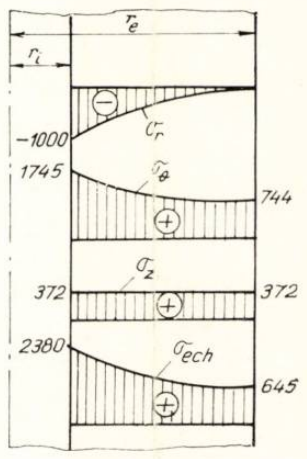
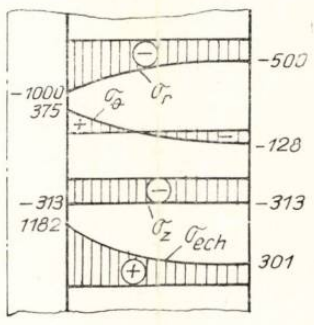
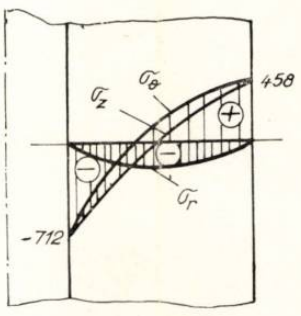
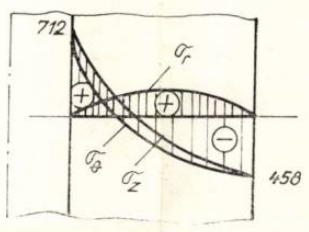
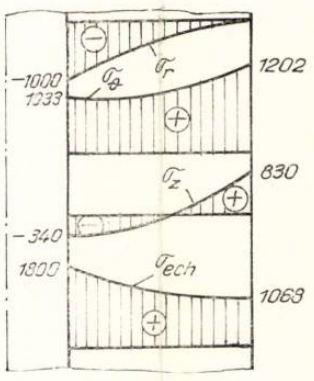
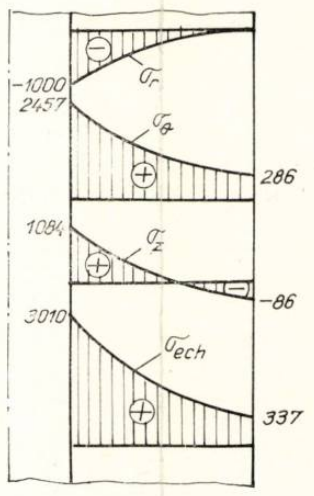
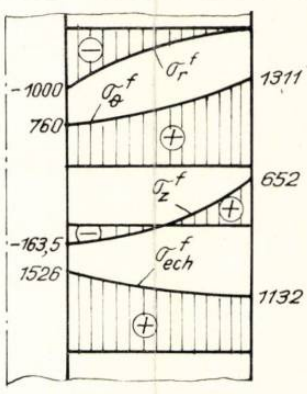
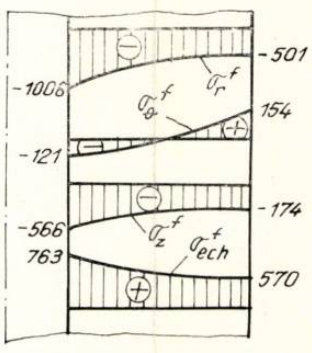
Nr. crt.			Relația de calcul	Rezultat $r = r_i$ ($\beta_r = \beta$)	Rezultat $r = r_e$ ($\beta_r = 1$)	U.M.	Diagrama de variație	Coeficient de siguranță
	A. Corp cilindric solicitat în condiții de temperatură inferioare temperaturii de fluaj ($T < T_{fl}$)							
1	Eforturi unitare datorită presiunii interne p_i $p_i = 1000 \frac{daN}{cm^2}$	$\sigma_r^{(p)}$	$-p_i \cdot \frac{\beta_r^2 - 1}{\beta^2 - 1}$	—1000	0	$\frac{daN}{cm^2}$		2,18
		$\sigma_0^{(p)}$	$p_i \cdot \frac{\beta_r^2 + 1}{\beta^2 - 1}$	1745	744	$\frac{daN}{cm^2}$		
		$\sigma_z^{(p)}$	$p_i \cdot \frac{1}{\beta^2 - 1}$	372	372	$\frac{daN}{cm^2}$		
		$\sigma_{ech}^{(p)}$	$\sqrt{3}\, p_i \cdot \frac{\beta_r^2}{\beta^2 - 1}$	2380	645	$\frac{daN}{cm^2}$		
2	Eforturi unitare datorită presiunii interne p_i și presiunii externe p_e $p_i = 1000 \frac{daN}{cm^2}$ $p_e = 500 \frac{daN}{cm^2}$	σ_r	$-p_i \cdot \frac{\beta_r^2 - 1}{\beta^2 - 1} - p_e \cdot \frac{\beta^2 - \beta_r^2}{\beta^2 - 1}$	—1000	—500	$\frac{daN}{cm^2}$		4,37
		σ_θ	$p_i \cdot \frac{\beta_r^2 + 1}{\beta^2 - 1} - p_e \cdot \frac{\beta^2 + \beta_r^2}{\beta^2 - 1}$	375	—128	$\frac{daN}{cm^2}$		
		σ_z	$p_i \cdot \frac{1}{\beta^2 - 1} - p_e \cdot \frac{\beta^2}{\beta^2 - 1}$	—313	—313	$\frac{daN}{cm^2}$		
		σ_{ech}	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2}$	1182	321	$\frac{daN}{cm^2}$		
3	Eforturi unitare din temperatură $T = 300°C$ $\Delta T = T_i - T_e = 30$ grd $\Delta T > 0$	$\sigma_r^{(T)}$	$K_r \cdot m \cdot (T_i - T_e)$ $K_r = \frac{\beta_r^2 - 1}{\beta^2 - 1} - \frac{\ln \beta_r}{\ln \beta}$	0	0	$\frac{daN}{cm^2}$		5,5
		$\sigma_\theta^{(T)}$	$K_0 \cdot m \cdot (T_i - T_e)$ $K_0 = -\frac{\beta_r^2 - 1}{\beta^2 - 1} + \frac{1 - \ln \beta_r}{\ln \beta}$	—712	458	$\frac{daN}{cm^2}$		
		$\sigma_z^{(T)}$	$K_z \cdot m \cdot (T_i - T_e)$ $K_z = -\frac{2}{\beta^2 - 1} + \frac{1 - 2 \ln \beta_r}{\ln \beta}$	—712	458	$\frac{daN}{cm^2}$		
		$\sigma_{ech}^{(T)}$	$\sigma_\theta = \sigma_z$	—712	458	$\frac{daN}{cm^2}$		
4	Eforturi unitare din temperatură $T = 300°C$ $\Delta T = 30°C$ $\Delta T < 0$	$\sigma_r^{(T)}$	Relațiile de la pct. 3	0	0	$\frac{daN}{cm^2}$		5,5
		$\sigma_\theta^{(T)}$		712	—458	$\frac{daN}{cm^2}$		
		$\sigma_z^{(T)}$		712	—458	$\frac{daN}{cm^2}$		
		$\sigma_{ech}^{(T)}$		712	—458	$\frac{daN}{cm^2}$		
5	Eforturi unitare datorită presiunii și temperaturii $p_i = 1000 \frac{daN}{cm^2}$ $T = 300°C$ $\Delta T = 30$ grd $\Delta T > 0$	σ_r	$\sigma_r^{(p)} + \sigma_r^{(T)}$	—1000	0	$\frac{daN}{cm^2}$		2,22
		σ_θ	$\sigma_\theta^{(p)} + \sigma_\theta^{(T)}$	1033	1202	$\frac{daN}{cm^2}$		
		σ_z	$\sigma_z^{(p)} + \sigma_z^{(T)}$	—340	830	$\frac{daN}{cm^2}$		
		σ_{ech}	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2}$	1800	1068	$\frac{daN}{cm^2}$		
6	Eforturi unitare datorită presiunii și temperaturii $p_i = 1000 \frac{daN}{cm^2}$ $T = 300°C$ $\Delta T = -30$ grd $\Delta T < 0$	σ_r	Relațiile de la pct. 5	—1000	0	$\frac{daN}{cm^2}$		1,33
		σ_θ		2467	286	$\frac{daN}{cm^2}$		
		σ_z		1084	—86	$\frac{daN}{cm^2}$		
		σ_{ech}		3010	337	$\frac{daN}{cm^2}$		
	B. Corp cilindric solicitat în condiții de temperatură superioare temperaturii de fluaj ($T > T_{fl}$)							
7	Eforturi unitare în cazul fluajului staționar $T = 500°C$ $p_i = 1000 \frac{daN}{cm^2}$ $p_e = 0$	σ_r^f	$C_1 - C_2 \beta_r^{\frac{2}{n}}$	—1000	0	$\frac{daN}{cm^2}$		1,04
		σ_θ^f	$C_1 + \frac{2 - n}{n} \cdot C_2 \beta_r^{\frac{2}{n}}$	760	1311	$\frac{daN}{cm^2}$		
		σ_z^f	$C_1 - \frac{n - 1}{n} \cdot C_2 \beta_r^{\frac{2}{n}}$	—1635	652	$\frac{daN}{cm^2}$		
		σ_{ech}	$p_i \cdot \frac{\sqrt{3}}{n} \cdot \frac{\beta_r^{\frac{2}{n}}}{\beta^{\frac{2}{n}} - 1}$	1525	1132	$\frac{daN}{cm^2}$		
			$C_1 = \frac{p_i - \beta^{\frac{2}{n}} \cdot p_e}{\beta^{\frac{2}{n}} - 1}$ $C_2 = \frac{p_i - p_e}{\beta^{\frac{2}{n}} - 1}$					
8	Eforturi unitare în cazul fluajului staționar $T = 500°C$ $p_i = 1000 \frac{daN}{cm^2}$ $p_e = 500 \frac{daN}{cm^2}$	σ_r^f	Relațiile de la pct. 7	—1006	—501	$\frac{daN}{cm^2}$		2,1
		σ_θ^f		—121	154	$\frac{daN}{cm^2}$		
		σ_z^f		—566	—174	$\frac{daN}{cm^2}$		
		σ_{ech}		763	570	$\frac{daN}{cm^2}$		

Tabela 6

Corp sferic

Datele problemei:

$p_i = 1000 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ $\quad T = 300°\text{C} < T_{fl}$

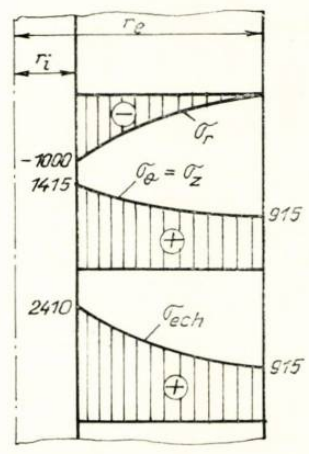
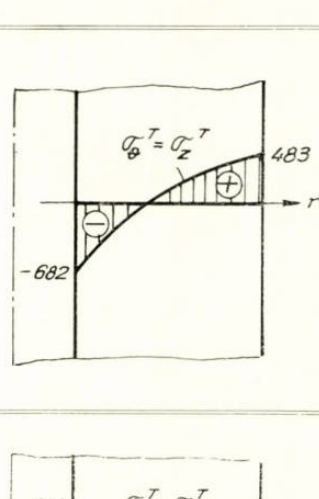
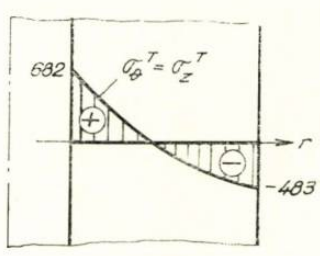
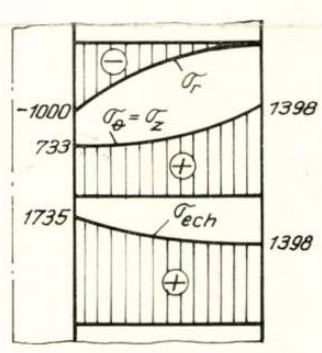
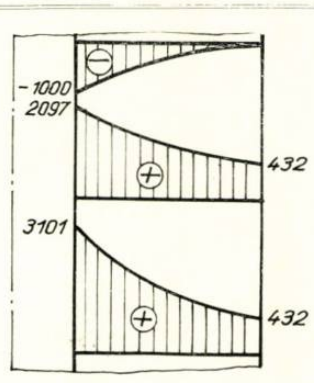
$p_e = 500 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ $\quad \beta = 1{,}4$

Material: oțel cu caracteristicile următoare:

$\sigma_c^{20°} = 5\,200 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ $\quad E^T = 2 \times 10^6 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$

$\sigma_c^{300°} = 4\,000 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ $\quad \mu^T = 0{,}3$ $\quad \alpha^T = 13{,}72 \times 10^{-6}\ \text{grd}^{-1}$

$m = \frac{E^T \cdot \alpha^T}{2(1-\mu^T)} = 19{,}45$

Nr. crt.			Relația de calcul	Rezultat $r = r_i\,(\beta_r = \beta)$	Rezultat $r = r_e\,(\beta_r = 1)$	U.M.	Diagrama de variație	Coeficient de siguranță
	Corp sferic solicitat în condiții de temperatură inferioare temperaturii de fluaj ($T < T_{fl}$)							
1	Eforturi unitare datorită presiunii interne $p_i = 1000 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$	σ_r	$-p_i \cdot \frac{\beta_r^3 - 1}{\beta^3 - 1}$	-1000	0	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		2,15
		$\sigma_\theta = \sigma_z$	$p_i \cdot \frac{\frac{1}{2}\beta_r^3 + 1}{\beta^3 - 1}$	1415	915	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
		σ_{ech}	$1{,}5\ p_i \cdot \frac{\beta_r^3}{\beta^3 - 1}$	2410	915	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
2	Eforturi unitare datorită presiunii interne p_i și presiunii externe p_e $p_i = 1000 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ $p_e = 500 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$	σ_r	$-p_i \cdot \frac{\beta_r^3 - 1}{\beta^3 - 1} - p_e \cdot \frac{\beta_r^3 - \beta^3}{\beta^3 - 1}$	-1000	-500	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		4,27
		$\sigma_\theta = \sigma_z$	$p_i \cdot \frac{\frac{1}{2}\beta_r^3 + 1}{\beta^3 - 1} - p_e \cdot \frac{\frac{1}{2}\beta^3 + \beta_r^3}{\beta^3 - 1}$	205	-42	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
		σ_{ech}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2}$	1205	458	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
3	Eforturi unitare din temperatură $T = 300°\text{ C}$ $\Delta T = T_i - T_e = 30$ grd. $\Delta T > 0$	σ_r	$K_r = \frac{2 \cdot m \cdot K_r\,(T_i - T_e)}{\beta(\beta+1) - \beta_r(\beta^2+\beta+1) + \beta^3}{\beta^3 - 1}$	0	0	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		5,8
		$\sigma_\theta = \sigma_z$	$K_\theta = K_z = \frac{2 \cdot m \cdot K_\theta \cdot (T_i - T_e)}{\frac{2\beta^2(\beta+1) - \beta_r(\beta^2+\beta+1) - \beta_r^3}{\beta^3 - 1}}$	-682	483	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
		σ_{ech}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2}$	-682	483	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
4	Eforturi unitare din temperatură $T = 300°\text{ C}$ $\Delta T = T_i - T_e = -30$ grd $\Delta T < 0$	σ_r	Relațiile de la pct. 3	0	0	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		5,8
		$\sigma_\theta = \sigma_z$		682	-483	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
		σ_{ech}		682	-433	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
5	Eforturi unitare datorită presiunii și temperaturii $p_i = 1000 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ $T = 300°\text{ C}$ $\Delta T = 30$ grd > 0	σ_r	$\sigma_r^p + \sigma_r^t$	-1000	0	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		2,26
		$\sigma\theta = \sigma_z$	$\sigma_\theta^p + \sigma_\theta^T$ $\sigma_z^p + \sigma_z^T$	733	1398	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
		σ_{ech}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + (\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_r)^2}$	1735	1398	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
6	Eforturi unitare datorită presiunii interne și temperaturii: $p_i = 1000 \frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$ $T = 300°\text{ C}$ $\Delta T = -30$ grd < 0	σ_r	Relațiile de la pct. 5	-1000	0	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		1,3
		$\sigma_\theta = \sigma_z$		2097	432	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		
		σ_{ech}		3101	432	$\frac{\text{daN}}{\text{cm}^2}$		

Efortul unitar echivalent, în cazul acțiunii combinate a presiunii interioare și a încălzirii din interior, cînd $\Delta T = T_i - T_e > 0$ (pct. 5, tabela 5), este relativ mai mic decît în cazul cu $\Delta T < 0$, iar solicitarea peretelui este mai uniformă: $\frac{(\sigma_{ech})_{r=ri}}{(\sigma_{ech})_{r=re}} = \frac{1800}{1068} = 1{,}68$.

În cazul acțiunii numai a presiunii (interne sau interne și externe): $\frac{(\sigma_{ech})_{r=ri}}{(\sigma_{ech})_{r=re}} = \beta^2 = 3{,}7$.

Din cele ce preced, rezultă că, atunci cînd are loc încălzirea din exterior a corpului cu perete gros, eforturile unitare din temperatură determină mărirea efortului unitar echivalent la raza interioară și micșorarea lui la raza exterioară. Cu cît vor fi mai mari $|\Delta T|$ și β, cu atît va crește neuniformitatea încărcării peretelui corpului cu perete gros.

Asemenea situații se întîlnesc, de exemplu, la cilindrii mașinilor de extrudere și de injecție a materialelor plastice. Sistemul de reglare a temperaturii cilindrului determină, în acest caz, variația în timp a temperaturii la raza exterioară, ceea ce duce la variații (prin intermediul lui ΔT) ale eforturilor unitare din temperatură. În consecință, cilindrul va fi supus și la oboseală. Întrucît cilindrul de lucru al unei asemenea mașini trebuie să aibă inerție termică relativ mare, grosimea peretelui se consideră, în general, mai mare decît grosimea calculată. Totuși, un calcul la oboseală se impune, în deosebi atunci cînd regimul de lucru al mașinii impune temperaturi mari pentru cilindru (300—400°C) și cînd alături de fluctuațiile de temperatură ale cilindrului se manifestă și fluctuații de presiune ale materialului (la mașina de injecție, de exemplu, periodic, în cursul fiecărui ciclu de injecție, are loc o creștere a presiunii de circa $500 \div 2000 \left[\frac{daN}{cm^2}\right]$, în funcție de materialul plastic injectat).

B. Temperatura de regim $T > T_{fl}$.

Corpul cu perete gros este, în acest caz, solicitat mai uniform, întrucît în ambele cazuri (pct. 7 și 8 din tabela 5):

$$\frac{(\sigma_{ech})_{r=r_i}}{(\sigma_{ech})_{r=r_e}} = \beta_n^2 = 1{,}34$$

Dintre cazurile analizate în tabela 5, solicitarea cea mai uniformă a peretelui se constată la $T > T_{fl}$, fără ca aceasta să fie și cea mai avantajoasă din punct de vedere al rezistenței mecanice. Coeficientul de siguranță, c_d, calculat pe baza rezistenței de durată, σ_d^{500}, este inferior valorii admisibile, $c_d = 1{,}04 < 1{,}65$. Corpul cu perete gros nu poate fi deci utilizat la $T > T_{fl}$, pe durata pentru care a fost determinat σ_d^{500} în cazul $p_e = 0$ (punct 7 în tabela 5).

În cazul $\Delta T < 0$, $p_i = 1000 \frac{da\ N}{cm^2}$ (pct. 6, tabela 5), coeficientul de siguranță este mai mic decît valoarea sa admisibilă. Și cazul acesta de solicitare este dezavantajos din punct de vedere al rezistenței mecanice.

2.3.2. *Corp sferic*

Pentru un corp sferic cu $\beta = 1{,}4$, construit din același material ca și corpul cilindric, a fost determinată starea de eforturi unitare în cîteva cazuri de solicitare la $T < T_{fl}$ (tabela 6).

Parametrii de regim sînt aceiași cu cei de la cilindru. Se constată că, în cazul corpului sferic se obține o mai mare uniformitate as olicitării peretelui decît în cazul corpului cilindric:

— solicitat numai la presiune interioară și exterioară (punctele 1 și 2 în tabela 6), neuniformitatea solicitării pe grosimea peretelui corpului sferic este $\frac{(\sigma_{ech})_{r=r_i}}{\sigma(_{ech})_{r=r_e}} = \frac{2410}{915} = 2{,}64$, față de 3,7, cît era la cilindru;

— în situația solicitării celei mai dezavantajoase (presiune internă și încălzire din exterior, sau $T_e > T_i$), neuniformitatea încărcării peretelui $\frac{(\sigma_{ech})_{r=r_i}}{(\sigma_{ech})_{r=r_e}} = \frac{3101}{432} = 7{,}2$ (punctul 6 în tabela 6) este, de asemenea, mai mică decît în cazul cilindrului, cînd acest raport era de 8,94;

— solicitarea combinată datorită presiunii interne și încălzirii din interior reprezintă, la corpul sferic (la $T < T_{fl}$), cazul cu cea mai uniformă încărcare a peretelui; $\frac{(\sigma_{ech})_{r=r_i}}{(\sigma_{ech})_{r=r_e}} = 1{,}24$ (punctul 5, tabela 6), față de 1,68 la cilindru (punctul 5 în tabela 5).

Prin utilizarea corpurilor sferice cu perete gros, în aceleași condiții de exploatare (astfel ca efortul unitar echivalent maxim să aibă aceeași valoare), grosimea teoretică a peretelui corpului sferic va fi:

$$\delta_s = (\beta_s - 1) \cdot (r_i)_s$$

față de grosimea necesară a peretelui cilindric:

$$\delta_c = (\beta_c - 1) \cdot (r_i)_c$$

În cazurile analizate anterior: $\delta_s = 0{,}4.\ (r_i)_s$, iar $\delta_c = 0{,}925\ (r_i)_c$ și întrucît $(r_i)_s = (r_i)_c$ rezultă $\delta_s = 0{,}432\ \delta_c$. În concluzie, pentru *aceleași condiții de exploatare și aproximativ același efort unitar echivalent maxim*, grosimea peretelui sferic, în cazul analizat, reprezintă 43,2% din grosimea peretelui cilindric. Rezultă, de aici, avantajul utilizării corpurilor sferice nu numai ca rezervoare, ci și ca reactoare chimice pentru procese care au loc la presiuni înalte.

Tehnologiile de sudare actuale care permit sudarea semifabricatelor de grosime relativ mare, fac posibilă realizarea practică a corpurilor de înaltă presiune de formă sferică. Aceasta reprezintă un argument în plus în favoarea ideii utilizării corpurilor cu perete gros de formă sferică pentru procese fizico-chimice care se petrec la presiuni înalte.

Bibliografie

1. Crăciun G., Marinescu, Al. Calculul și construcția rachetelor, Editura didactică și pedagogică, Buc., 1967.
2. Renert, M., „Calculul și construcția utilajului chimic", I, Editura didactică și pedagogică, București, 1971.
3. Ponomariov, S. D., „Calculul de rezistență în construcția de mașini", II, Editura tehnică, București, 1963.
4. Massonet, Ch., „Resistance des materiaux", II, Dunod, Paris, 1968.

* * *

Gh. Văsaru, I. Covaci şi P. Gheţe

ÎMBOGĂŢIREA CARBONULUI-13 PRIN TERMODIFUZIE.

Caracteristicile cascadei de separare

Consideraţii generale

Pentru calculul unei cascade de separare care să realizeze o îmbogăţire de 20% $^{13}CH_4$ în condiţii iniţiale date, se porneşte de la soluţia exactă a ecuaţiei de transport [1]:

$$H_k\, c\bar{c} - n_k (c_{Nf} - c) = K_k \frac{dc}{dz} \qquad (1)$$

dată de relaţia:

$$\mathrm{tgh}\left[\frac{1}{2} b_k y_k\right] = \frac{b_k (c_{kf} - c_{ki})}{c_{kf} + c_{ki} + n_k (c_{kf} + c_{ki} - 2c_{Nf}) - 2c_{ki}c_{kf}} \qquad (2)$$

unde:

$$b_k = [(1 + n_k)^2 - 4\, n_k\, c_{Nf}]^{1/2} \qquad (3)$$

Deci, pornind de la relaţia (2), trebuie găsită posibilitatea de a se calcula, în cazul unor coloane de separare (reprezentative) date, prin construcţia şi presiunea lor de operaţie (adică pentru valori cunoscute ale coeficienţilor de transport, H_I şi K_I, a acestora) ce cantitate de produs de concentraţie izotopică dorită poate fi extrasă din instalaţia de separare.

În relaţiile de mai sus, H este coeficientul de transport datorat termodifuziei, $K = K_c + K_d$, K_c este coeficientul de transport datorat convecţiei, K_d este coeficientul de transport datorat difuziei ordinare, c este concentraţia izotopului greu, în fracţiuni molare, $\bar{c} = 1\text{-}c$ este concentraţia izotopului uşor, în fracţiuni molare, c_{Nf} este valoarea finală a lui c în etajul N (ultimul etaj), $\frac{d_c}{d_z}$ este gradientul de concentraţie în lungul instalaţiei; corespunzător, valorile iniţiale şi finale ale lui c în etajul k vor fi notate cu c_{ki}, respectiv c_{kf}. Cantitatea n_k este definită prin

$$n_k = \frac{\sigma}{H_k} \qquad (4)$$

iar y prin relaţia:

$$y = 2AL = \frac{HL}{K} \qquad (5)$$

L fiind lungimea coloanei de separare din etajul considerat, iar σ, debitul de gaz prin etaj, în operaţia continuă; indicele I de la coeficienţii de transport H şi K arată că aceştia se referă la o singură coloană (coloana reprezentativă).

În cazul în care ultimul etaj conţine o singură coloană de separare, $H_k = H_I$ şi pentru $k = 4$, conform relaţiei (4), cantitatea de gaz extrasă la concentraţia c_{Nf} este dată de:

$$\sigma = n_4 H_4 = n_4 H_I \qquad (6)$$

În ipoteza că H_I este cunoscut, se poate afla dependenţa lui n_1 de c_{Nf}, unde $y = y(H_I, K_I, L)$ apare ca un parametru. Concentraţia finală c_{Nf} este concentraţia dorită, în cadrul limitelor determinate de alegerea aparaturii. În cele mai multe cazuri, se ia, apriori, o valoare fixă c_{Nf}, pentru o durată de timp mai lungă şi se caută să se potrivească cantitatea extrasă de produs îmbogăţit izotopic, în aşa fel, încît instalaţia să o livreze la concentraţia c_{Nf}. În cazul alimentării cascadei cu materie primă dintr-un rezervor, concentraţia izotopică a acesteia scade treptat cu timpul; rezultă deci că la y = const. şi σ fixat, cu timpul va scădea şi c_{Nf}. Pentru a preîntîmpina acest lucru se caută (şi uneori se tabelează) perechi de $n_4 c_{1i}$ pentru valori fixe ale lui y şi c_{Nf}, astfel încît tot timpul cantitatea extrasă $\sigma = n_4 H_I$ să poată fi potrivită cu concentraţia de ieşire c_{1i} momentană. În cazul schimbării gradului de îmbogăţire, c_{Nf}, sau a condiţiilor de operare a cascadei (de exemplu a lui y) trebuie întocmite alte tabele de lucru, corespunzătoare noilor condiţii. Acestea pot fi realizate cu ajutorul maşinilor de calcul, fără dificultăţi deosebite.

Metoda de calcul a cascadei de separare

Calculul cascadei de separare cu ajutorul soluţiei speciale sau a celei generale a ecuaţiei de transport (1) trebuie început cu calcularea ultimului etaj ($k = 4$) şi apoi, treptat, a etajelor 3, 2 şi 1. Se obţin astfel valorile corespunzătoare ale concentraţiilor c_{4i}, c_{3i}, c_{2i} şi c_{1i}, funcţie de variabila n_4 şi de parametrii y şi c_{Nf}.

Împărţind relaţia (2) prin b'_k şi notînd partea stîngă a acesteia cu E, obţinem;

$$E_k = \frac{c_{kf} - c_{ki}}{c_{kf} + c_{ki} + n_k (c_{kf} + c_{ki} - 2\, c_{Nf}) - 2\, c_{ki}\, c_{kf}} \qquad (7)$$

Împărţind numărătorul şi numitorul părţii drepte a relaţiei (7) cu c_{ki} şi notînd:

$$Q^*_k = \frac{c_{kf}}{c_{ki}} \qquad (8)$$

obținem [2]:

$$E_k = \frac{Q_k^* - 1}{\frac{1}{c_{ki}}[c_{kf}(1 + n_k) - 2n_k c_{Nf}] + 1 + n_k - 2c_{kf}} \quad (9)$$

Alegînd acum ca punct de plecare etajul 4 ($k = 4$), relația (9) devine:

$$E_4 = \frac{Q_4^* - 1}{Q_4^*(1 - n_4) + 1 + n_4 - 2c_{Nf}} \quad (10)$$

Explicitînd pe E_4 și rescriind pe (10), îl putem obține pe Q_4^*:

$$Q_4^* = \frac{b_4 + (1 + n_4 - 2c_{4f}) \operatorname{tg} h\left[\frac{1}{2} b_3 y_3\right]}{b_4 + (n_4 - 1) - \operatorname{tg} h\left[\frac{1}{2} b_4 y_4\right]} \quad (11)$$

Factorul de separare al etajului 4 poate fi calculat cu relația:

$$Q_4 = \frac{c_{4f}}{1 - c_{4f}} \cdot \frac{1 - c_{4i}}{c_{4i}} = Q_4^* \cdot \frac{1 - c_{4i}}{1 - c_{4f}} \quad (12)$$

adică:

$$Q_4 = \frac{Q_4^* - c_{Nf}}{1 - c_{Nf}} \quad (13)$$

Pentru calculul factorului de separare al etajului 3 se transcrie numitorul relației (9):

$$\frac{1}{c_{3i}}[c_{3f}(1 + n_3) - 2 n_3 c_{Nf}] + 1 + n_3 - 2c_{3f} \quad (14)$$

folosind:

$$c_{Nf} = c_{3f} \cdot Q_4^* \; ; \; c_{3f} = c_{Nf} / Q_4^* \quad (15)$$

obținîndu-se:

$$Q_3^*(1 + n_3) - 2n_3 Q_3^* Q_4^* + 1 + n_3 - 2c_{Nf}/Q_4^* \quad (16)$$

restul calculului se efectuează, în continuare, exact analog cu cel pentru etajul 4. În mod similar, se calculează etajul 2 și 1, în relațiile (15) apărînd însă, de această dată $Q_4^* Q_3^*$, respectiv, $Q_4^* Q_3^* Q_2^*$. Expresiile obținute astfel pentru Q_k^* și relațiile care permit calculul factorilor de separare pentru etajele cascadei sînt următoarele:

Etajul 4:

$$Q_4^* = \frac{b_4 + (1 + n_4 - 2c_{4f}) \operatorname{tg} h\left[\frac{b_4 y_4}{2}\right]}{b_4 + (n_4 - 1) \operatorname{tg} h\left[\frac{b_4 y_4}{2}\right]} \quad (17)$$

unde:

$$b_4 = [(1 + n_4)^2 - 4c_{4f} n_4]^{1/2} \quad (18)$$

$$Q_4 = \frac{Q_4^{\flat} - c_{4f}}{1 - c_{4f}} \quad (19)$$

Etajul 3:

$$Q_3^* = \frac{b_3 + \left(1 + n_3 - \frac{2c_{4f}}{Q_4^*}\right) \operatorname{tg} h\left[\frac{b_3 y_3}{2}\right]}{b_3 - (1 + n_3 - 2n_3 Q_4^*) \operatorname{tg} h\left[\frac{b_3 y_3}{2}\right]} \quad (20)$$

unde:

$$b_3 = [(1 + n_3)^2 - 4c_{4f} n_3]^{1/2} \quad (21)$$

$$Q_3 = \frac{Q_4^* Q_3^* - c_{4f}}{Q_4^* - c_{4f}} \quad (22)$$

Etajul 2:

$$Q_2 = \frac{b_2 + \left(1 + n_2 - \frac{2c_{4f}}{Q Q_4^{\flat}}\right) \operatorname{tg} h\left[\frac{b_2 y_2}{2}\right]}{b_2 - (1 + n_2 - 2n_2 Q^* Q_4^*) \operatorname{tg} h\left[\frac{b_2 y_2}{2}\right]} \quad (23)$$

unde:

$$b_2 = [(1 + n_2)^2 - 4c_{4f} n_2]^{1/2} \quad (24)$$

$$Q_2 = \frac{Q_1^* Q_3^* Q^{\flat} - c_{4f}}{Q_1^{\flat} Q_3^* - c_{4f}} \quad (25)$$

Etajul 1:

$$Q_1^* = \frac{b_1 + \left(1 + n_1 - \frac{2c_{4f}}{Q_4^* Q_3^{\flat} Q_2^*}\right) \operatorname{tg} h\left[\frac{b_1 y_1}{2}\right]}{b_1 - (1 + n_1 - 2n_1 Q_1^{\flat} Q_3^* Q_2^*) \operatorname{tg} h\left[\frac{b_1 y_1}{2}\right]} \quad (26)$$

unde:

$$b_1 = [(1 + n_1)^2 - 4c_{4f} n_1]^{1/2} \quad (27)$$

$$Q_1 = \frac{Q_4^* Q_3^* Q_2^* Q_1^{\flat} - c_{4f}}{Q_1^* Q_3^* Q_2 - c_{4f}} \quad (28)$$

Factorul de separare total al cascadei este dat de produsul factorilor de separare corespunzători etajelor componente. adică:

$$Q_{total} = Q_4 Q_3 Q_2 Q_1 \quad (29)$$

Pentru obținerea de tabele $(n_4, c_{1i})_{y, c_{Nf}}$ necesare operării cascadei, pe lîngă parametrii y și c_{Nf} se mai dau și un set de valori potrivite pentru n_4; cu aceste date se pot calcula valorile diferiților Q_k și apoi a lui Q_{total}. Ulterior, cu ajutorul relației:

$$c_{1i} = \frac{c_{Nf}}{Q_{total}(1 - c_{Nf}) + c_{Nf}} \quad (30)$$

poate fi calculată concentrația de ieșire a deșeului din cascadă. Valorile lui n_4 se aleg în așa fel, încît să poată acoperi un domeniu de valori plauzibile. De exemplu, în cazul ales de noi n_4 poate varia de la 0,0010 la 0,4000 în 34—40 pasuri. Astfel, din tabelul (n_4, c_{1i}) poate fi găsită rapid valoarea momentană a lui c_{1i}, corespunzătoare cascadei de separare, dar, de regulă, se obține o valoare diferită, c'_{1i}, și o valoare corespunzătoare, n'_4. Importantă este, însă, menținerea perechii de valori (n_4, c_{1i}) în limitele unei precizii date în calculele efectuate cu un nou șir de valori n_4, n_4, variind acum cu pasuri potrivit de mici, în vecinătatea lui n'_4. Precizia cu care trebuie calculată c_{1i}, în funcție de n_4, este limitată de diferențele mici de concentrație dintre rezervorul de alimentare al cascadei și etajele de intrare ale acesteia, precum și de fluctuațiile analizelor spectrometrice.

Calculul numeric al cascadei

Fie [3]

$$H_I = 4{,}6176 \cdot 10^{-5} \text{ g/s}$$
$$K_I = 25{,}238008 \cdot 10^{-3} \text{ g.cm/s} \quad (31)$$

valorile coeficienților de transport a coloanei reprezentative, calculate pentru modelul Lennard-Jones (12,6). De aici rezultă:

$$\left[\frac{H}{K}\right]_I = 0{,}1829621 \cdot 10^{-2} \quad (32)$$

Considerînd

$$L_k = 400 \text{ cm. pentru } k = 1, 2, 3 \quad (33)$$
$$L_k = 1600 \text{ cm. pentru } k = 4 \quad (34)$$

rezultă

$$y_k = 0{,}7318484 \text{ pentru } k = 1, 2, 3 \quad (35)$$
$$y_k = 2{,}9273936 \text{ pentru } k = 4 \quad (36)$$

y_k fiind calculat cu relația

$$y_k = \frac{HL}{K} = \frac{N_k H_I}{N_k K_I} L_k = \left[\frac{H}{K}\right]_I L_k \quad (37)$$

cu $N_k = 8; 4; 2; 1$ pentru $k = 1; 2; 3; 4$.

În continuare, trebuie ca $n_4 \equiv n_4^*$, deci n_4^* trebuie astfel calculat, încît, în cazul nostru, propunîndu-ne să operăm o cascadă fără secțiune de diluare, să avem:

$$c_{1i}(n_4^*) = 0{,}0108 \quad (38)$$

Luînd în considerare (n_4, c_{4f}) ca parametri independenți, cu relațiile (17—28) pot fi calculați, în ordine, Q_4^*, Q_3^*, Q_2^*, Q_1^* și apoi Q_4, Q_3, Q_2 și Q_1.

Considerații de ordin practic indică următorul domeniu de variație a lui n_4:

$$n_4 \in (0{,}001 - 0{,}400) \equiv D_{n_1} \quad (39)$$

După cum se observă din relațiile (17—28), parametrul n_4 intră în mod explicit în fiecare ecuație $\left(n_1 = \frac{n_4}{8};\ n_2 = \frac{n_4}{4};\ n_3 = \frac{n_4}{2}\right)$.

Pentru parametrul c_{4f} se ia în considerare următorul domeniu de variație:

$$D_{c_{4f}} \equiv (0{,}15—0{,}50) \quad (40)$$

Fie ca $c_{4f} \in D_{c_{4f}}$ să aibă o valoare stabilită și fie n_4^0 o valoare plauzibilă pentru n_4, iar Δn o creștere „mică" a lui n_4^0. Se consideră șirul de valori:

$$n_{\pm r} = n_4^0 \pm r\,\Delta n, \ (r = 1, 2, \ldots) \quad (41)$$

Fie, pe de altă parte,

$$Q_k^*(n_{\pm r}) \equiv (Q_k^*)_{\pm r}; \text{ pentru } k = 1, 2, 3, 4 \text{ și } r = 1, 2, \ldots \quad (42)$$
$$c_{1i}(n_{\pm r}) = (c_{1i})_{\pm r}; \text{ pentru } r = 1, 2, \ldots \quad (43)$$
$$\varepsilon_{\pm r} = c_{1i} - (c_{1i})_{\pm r}; \text{ pentru } k = 1, 2, \ldots \quad (44)$$

Toate aceste șiruri sînt calculabile cu relațiile (17—28) și (8). Algoritmul după care se calculează valoarea lui n_4 pentru care se realizează condiția impusă:

$$c_{1i}(n_4^*) = c_{1i} = 0{,}0108$$

este următorul:

1. Se calculează valoarea $(c_{1i})_0$ corespunzătoare lui $n_4 = n_4^0$, precum și valoarea ε_0; se admite că $(c_{1i})_0$ este suficient de depărtată de c_{1i}.

2. Se calculează valoarea $(c_{1i})_{+1}$ și ε_1; cum, în acest caz, Δn este mic, valoarea lui $(c_{1i})_{+1}$ va fi suficient de apropiată de $(c_{1i})_0$.

3. Se compară valorile ε_1 cu ε_0. Se obține una din situațiile:

a. $\varepsilon_1 < \varepsilon_o$
b. $\varepsilon_1 > \varepsilon_o$

Se admite situația a.

4. Aceasta înseamnă că sensul variației lui n_4 este corect; valoarea lui $n_4^0 + \Delta n$ este mai apropiată de n_4^* decît n_4^0.

5. Se continuă creșterea parametrului n_4, comparînd la fiecare pas valorile ε_j și ε_{j-1}, $j \geqslant 2$.

6. Va exista un indice J, astfel încît $\varepsilon_J > \varepsilon_{J-1}$. La acest pas se oprește și impune schimbarea valorii Δn și a modului de „creștere" a valorii n_4. Se impune, deci, de exemplu,

$$\Delta n \to \frac{\Delta n}{10} \text{ și } n_4 \to (n_4^0 + J\Delta n) - \frac{\Delta n}{10} \equiv (n_4)_{+J} - \Delta n';$$
$$\left(\Delta n' \equiv \frac{\Delta n}{10}\right)$$

7. În acest moment, situația este similară cu cea din b, doar că aici n_4^0 se înlocuiește cu $(n_4)_J$ iar Δn cu $\frac{\Delta n}{10}$.

Luînd în considerare această similitudine de situații se oprește aici situația a.

Situația b.

4′. Aceasta înseamnă că valoarea $n_4^0 + \Delta n$ se îndepărtează de valoarea căutată, n_4^*. În consecință, se consideră șirul de valori:

5′. $(n_4)_{-k} = n_4^0 - k\Delta n$, k = 1, 2,... Cu ajutorul acelorași relații se calculează șirurile $(c_{1i})_{-k}$ respectiv ε_{-k}, $k = 1, 2, \ldots$

6′. Va exista un indice K astfel încît $\varepsilon_K > \varepsilon_{K-1}$; la acest pas se oprește și se impune schimbarea valorii numerice pentru Δn și a modului de „creștere" a cantității n_4. Se impune, deci, de exemplu,

$$\Delta n \to \frac{\Delta n}{10} \text{ și } n_4 \to (n_4^0 - K\Delta n) + \frac{\Delta n}{10} \equiv (n_4)_{-K} + \Delta n';$$
$$\left(\Delta n' \equiv \frac{\Delta n}{10}\right)$$

7′. În acest moment, situația este similară cu situația a, cu deosebirea că aici, n_4^0 se înlocuiește cu $(n_4)_{-K}$ iar Δn cu $\Delta n' = \frac{\Delta n}{10}$. În acest mod, situațiile posibile sînt epuizate și cele două cicluri complementare descrise permit elaborarea unei scheme logice de calcul automat și apoi scrierea programului de calculator.

Acest procedeu este util și justificat, atunci cînd se are în vedere un număr mare de variante pentru operarea cascadei.

Calculele noastre se referă doar la un singur caz, și anume la acela în care se dau c_{Nf}, c_{1i}, L_k și condițiile de operare. Deoarece problema nu justifică elaborarea unui program de calculator, operație de altfel destul de dificilă, calculele au fost efectuate folosind metoda iterativă descrisă și au fost executate pe calculatorul Felix EC-32, fără program.

Încercările de determinare a valorii $n_4 = n_4^*$, astfel încît $c_{1i}(n_4^*) = 0{,}0108$, au dus la valoarea n_4, optim = 0,183, care, împreună cu condiția impusă, $c_{4f} = 0{,}20$ duc la următoarele rezultate:

pentru etajul 4:

$$b_4 = 1{,}1194145;\ y_4 = 2{,}9273936;\ Q_4^* = 5{,}1001972;\ Q_4 = 6{,}125;\ c_{4i} = 0{,}0392141. \quad (45)$$

pentru etajul 3:

$$b_3 = 1{,}0574366;\ y_3 = 0{,}7318484;\ Q_3^* = 1{,}4321955;\ Q_3 = 1{,}449;\ c_{3i} = 0{,}0273804. \quad (46)$$

pentru etajul 2:

$$b_2 = 1{,}0281016;\ y_2 = 0{,}7318484;\ Q_2^* = 1{,}5510564;\ Q_2 = 1{,}566;\ c_{2i} = 0{,}0176527. \quad (47)$$

pentru etajul 1:

$$b_1 = 1{,}0138901;\ y_1 = 0{,}7318484;\ Q_1^* = 1{,}6342498;\ Q_1 = 1{,}566;\ c_{1i} = 0{,}0108017. \quad (48)$$

De aici rezultă,

$$\varepsilon_r = \frac{c_{1i}(n_4 = 0{,}183) - (c_{1i} = 0{,}0108)}{0{,}0108} = 0{,}000157 \quad (49)$$

adică mai puțin de 0,015%.

Factorul de separare total, conform relației (29), este:

$$Q_{total} = 22{,}894 \quad (50)$$

foarte apropiat de cel pe care trebuie să-l asigure cascada, dat de:

$$Q = \frac{c_{Nf}(1 - c_{1i})}{c_{1i}(1 - c_{Nf})} = 22{,}898.$$

Bibliografie

1. Jones, R. C., Furry, W. H., Rev. Modern Phys., **18**, 151 (1946).
2. Bukow, H. H., Groth, W., Murrenhoff, A., Eine 3-stufige Mehrzweck-Thermodiffusions-Trennrohr-Kaskade, Raport Jül-548-PC, Jülich, aug. 1968.
3. Văsaru, Gh., Covaci, I. Raport IIS-SIC-3, 2 iunie (1972).

● ● ●

RECENZIE

W. HOLLAND: **Die Nomenklatur in der organischen chemie (Nomenclatura in chimia organică)**, ediția a 2-a VEB Deutscher Verlag für Gunstoffindustrie, Leipzig 1973, 196 p. format 230 × 165 mm.

După cum arată și autorul, lucrarea cu privire la nomenclatura în chimia organică a fost elaborată ca urmare a lipsei unei prezentări cuprinzătoare în limba germană, a acestei discipline auxiliare a chimiei. Deși există detaliate de nomenclatură elaborate de IUPAC, și apărute în cîteva limbi străine, pînă în prezent, nu a fost publicată o redare oficială a acestora în limba germană. Lucrarea cuprinde o parte generală, care se referă la sisteme de cifre, denumiri triviale, registrări, prefixe, sufixe, etc. și o parte specială, în care este prezentată nomenclatura alifaticilor, izociclicilor, aromaticilor, heterociclicilor și substanțelor naturale. Scurte indicații sînt date cu privire la lignani, produse farmaceutice, coloranți, compuși macromoleculari, tenside etc.

Pornind de la ideea că nu are competența de a publica o lucrare care să reprezinte o redare oficială, adecvată limbii germane, a nomenclaturii internaționale de chimie organică, sarcina unei comisii de nomenclatură, autorul se abține să dea indicații rigide în această direcție. El a elaborat indicatorul său de nomenclatură de chimie organică atît pe baza regulilor valabile în prezent, cît și ținînd seama de denumiri mai vechi folosite în literatură și care, deci, după el, ar trebui să fie cunoscute de cei care consultă lucrări pentru documentare. Numeroase indicatoare de nomenclatură apărute în diferite limbi au fost, de asemenea, folosite de către autor ca surse de documentare. Ca urmare, după o scurtă caracterizare a unor clase de compuși, autorul indică denumirile folosite astăzi, cît și propunerile de nomenclatură făcute de diverși specialiști și găsite ca atare în literatura de specialitate.

Anexa conține tabele, o bibliografie vastă (916 indicații bibliografice) și un index alfabetic.

Lucrarea este un indicator prețios în domeniul nomenclaturii de chimie organică în limba germană, pentru toți cei care se ocupă cu probleme din acest domeniu.

◇ ◇ ◇

I. Atanasiu, Teodora Badea şi F. Badea

Influenţa anionilor CrO_4^{2-}, JO_3^-, BrO_3^- şi ClO_3^- asupra comportării la coroziune şi pasivizare a oţelului inoxidabil 18/10 în soluţii 1N H_2SO_4

Mulţi anioni anorganici oxidanţi acţionează ca agenţi inhibitori de tip pasivant. Un inhibitor de tip pasivant funcţionează prin producerea unui curent cu acţiune locală, care polarizează anodic un metal în regiunea potenţialului pasiv; prima funcţie a inhibitorului pasivator este aceea de a crea un potenţial mixt stabil, mai nobil decît potenţialul Flade. Lucrările multor cercetători [1—4] tratează potenţialele pasive ca potenţiale mixte.

Factorii importanţi care determină dacă un sistem particular va prezenta pasivitate sînt: 1) potenţialul reversibil al sistemului redox creat de inhibitorul oxidant; 2) parametri electrochimici pentru reducerea inhibitorului pe suprafaţa metalică (curentul de schimb, panta Tafel, curentul-limită de difuzie); 3) densitatea curentului anodic critic şi potenţialul Flade al metalului; 4) prezenţa oxigenului în mediu, care poate creea, alături de alţi agenţi oxidanţi, condiţii favorabile pentru pasivizare.

Un metal prezentînd tranziţia activ-pasiv se va pasiviza spontan, dacă densitatea curentului catodic la potenţialul de pasivizare, $i_{c(E_p)}$, este egală sau mai mare decît densitatea curentului anodic critic, i_{crit}. Acest criteriu poate servi la definirea unui indice de pasivitate, P[5]:

$$P = \frac{i_{c(E_p)}}{i_{crit}} \tag{1}$$

Pentru procesele catodice controlate de activare, P este o funcţie complexă de η_p, $i_{o,c}$, $\vec{b}$ şi i_{crit}(relaţia 2), în timp ce pentru sistemele sub control de difuzie, P este o funcţie de i_L şi i_{crit} şi este independentă de potenţial (relaţia 3):

$$P = \frac{i_{o,c} \exp\left(\frac{\eta_p}{\vec{b}}\right)}{i_{crit}} \tag{2}$$

$$P = \frac{i_L}{i_{crit}} \tag{3}$$

unde: $i_{o,c}$ este densitatea curentului de schimb pentru procesul catodic, η_p — supratensiunea catodică corespunzătoare lui E_p, $\vec{b}$ — constanta Tafel pentru reacţia de reducere a procesului catodic, i_L — densitatea curentului limită de difuzie.

Indicele de pasivitate poate fi utilizat ca o măsură cantitativă a tendinţei de pasivizare a unui metal dat într-un mediu corosiv. Dacă P este mai mare sau egal cu unitatea, metalul se pasivizează spontan. Dacă P este mai mic decît unitatea, sistemul nu poate să treacă spontan din starea activă în cea pasivă, deşi o regiune pasivă stabilă poate să existe.

Un alt parametru pentru descrierea caracteristicilor de pasivizare ale sistemului metal/mediu constă din produsul π dintre densitatea curentului anodic critic, i_{crit}, şi diferenţa dintre potenţialul Flade E_F şi potenţialul natural de coroziune, E_{cor}[6]:

$$\pi = (E_F - E_{cor})\ i_{crit} \tag{4}$$

Abilitatea relativă de pasivizare a unui adaos dat, la soluţie, poate fi exprimată cantitativ prin „gradul de inhibiţie", Z, care este definit de relaţia:

$$Z = \frac{\pi_0 - \pi_i}{\pi_0} \tag{5}$$

în care π_0 este valoarea produsului în absenţa inhibitorului şi π_i — valoarea produsului în prezenţa inhibitorului. Un sistem pasivabil spontan este caracterizat de un grad de inhibiţie egal sau mai mare decît 1.

Plecînd de la aceste considerente, cercetarea influenţei anionilor oxidanţi CrO_4^{2-}, JO_3^-, BrO_3^- şi ClO_3^- asupra comportării la coroziune şi pasivizare a oţelului inoxidabil 18/10 în soluţie 1 N H_2SO_4 a fost axată pe următoarele studii: a) comportarea la polarizare anodică a OL inox 18/10, în soluţie 1 N H_2SO_4, în absenţa şi în prezenţa anionilor oxidanţi; b) cinetica de reducere a anionilor oxidanţi în soluţie 1 N H_2SO_4 pe electrozi de platină lucioasă; c) variaţia potenţialului staţionar al oţelului inoxidabil 18/10, în soluţie 1 N H_2SO_4, în funcţie de concentraţia în anion oxidant şi de timp.

Procedeu experimental

Cercetările au fost efectuate pe probe din oţel inoxidabil 18/10 (0,04% C; 0,33% Si; 18% Cr; 10%Ni). Electrozii sub formă de plăcuţe cu suprafaţa activă de 2 cm² au fost şlefuiţi cu hîrtie de şmirghel 3/0, degresaţi în tetraclorură de carbon, la temperatura de 50°C. Înaintea introducerii în soluţia de studiat, electrozii au fost supuşi la o decapare, într-o soluţie constînd din 15% HNO_3 şi 2% HF (în volume) la 60°C, timp de 5 minute [7].

Soluţiile au fost preparate din apă bidistilată şi reactivi chimici puri. Sărurile diferiţilor anioni studiaţi au avut acelaşi cation — potasiul. Toate determinările au fost făcute la temperatură constantă de 23 ± 1°C.

Toate studiile au fost făcute în soluţii pentru care nu s-a luat nici o măsură de dezaerare.

Montarea electrodului și celula pentru studiile de polarizare anodică au fost prezentate într-o lucrare anterioară [8]. Studiile privind cinetica de reducere a anionilor oxidanți au fost efectuate pe un electrod de Pt lucioasă cu suprafața de 0,06 cm², utilizînd o celulă în formă de *H*, cu spațiile anodic și catodic separate printr-o frită poroasă. Înaintea măsurătorilor electrodul de platină a fost supus unui tratament care a constat în: fierberea în acid azotic, spălare, tratarea catodică în soluție 1 N H_2SO_4, la —1,5 V, timp de 5 minute. După introducerea electrodului în soluția de studiat, polarizarea catodică a fost începută după atingerea unui potențial staționar care nu a variat cu mai mult de 2—5 mV, timp de 15 minute; acest potențial a fost atins în majoritatea soluțiilor, după aproximativ o oră.

Măsurătorile de polarizare au fost făcute cu ajutorul potențiostatului PS 2, folosind tehnica polarizării în trepte, 40 mV/3 min. pentru curbele anodice și 20 mV/1,5 min. pentru curbele catodice.

Măsurătorile de potențial/timp au fost efectuate cu ajutorul unui potențiometru Feussner, utilizînd un galvanometru cu spot luminos, cu o sensibilitate de 10^{-9}A/mm.

Ca electrod de referință s-a utilizat electrodul de calomel saturat, ECS, față de care sînt raportate valorile potențialelor în lucrare.

Rezultate experimentale

Oxigenul, fiind un agent oxidant, poate interfera cu anionul oxidant, influențînd condițiile de pasivizare. Pentru a determina această influență, s-a trasat curba anodică de polarizare a OL inox 18/10 și curba de polarizare catodică pe electrod de Pt lucioasă, în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența oxigenului dizolvat.

Valorile parametrilor electrochimici de coroziune și pasivizare obținuți sînt: E_{cor} = —0,440 V/ECS; E_p = —0,360 V/ECS; i_{crit} = 1040μA/cm²; i_p = 2,04 μA/cm² (la E = +0,400 V/ECS). Aceste valori nu diferă prea mult de cele obținute în soluție dezaerată 1 N H_2SO_4 [9].

Potențialul staționar al electrodului de Pt în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența oxigenului, este 0,0 V/ECS. Polarizînd catodic electrodul de Pt, curentul crește brusc, pînă la valoarea curentului limită de difuzie, a cărei mărime este de 39,3 μA/cm², valoare care coincide practic cu cea calculată [8].

Valoarea curentului limită de difuzie pentru reducerea oxigenului este mult mai mică decît i_{crit}, fapt care duce la concluzia că oxigenul dizolvat nu poate asigura pasivizarea OL inox 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4.

Măsurătorile potențialului staționar timp de 24 de ore au servit la verificarea acestei presupuneri. Menținerea potențialului staționar în stare activă la —0,420 V/ECS, după 24 ore de imersie, dovedește că în aceste condiții oxigenul singur nu este un agent pasivant. Gradul de inhibiție, Z, este egal cu 0,062.

Influența anionului CrO_4^{2-}.

În figura 1 sînt prezentate curbele potențiostatice de polarizare anodică a OL inox 18/10, în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența K_2CrO_4.

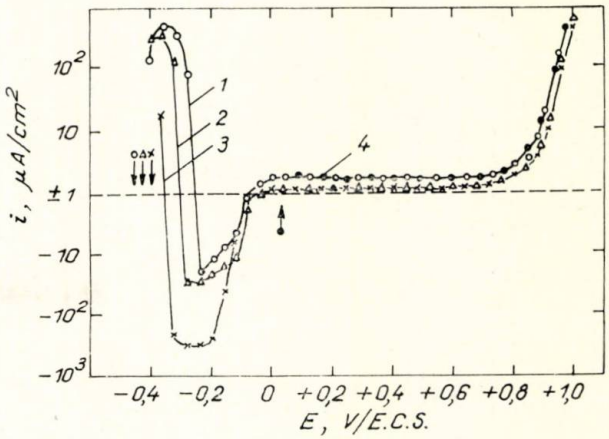


Fig. 1. Curbe de polarizare anodică pentru oțel inoxidabil 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența K_2CrO_4:
1 — 10^{-4}N; *2* — 10^{-3}N *3* — 10^{-2}N; *4* — 10^{-1}N.

Valoarea densității curentului anodic critic, pentru soluțiile în care OL inox 18/10 este încă în stare activă, după 15 minute de imersie este cu atît mai mică cu cît concentrația în anion cromat crește (timpul de 15 minute nu corespunde atingerii unei stări staționare, care se stabilește, practic, după circa 20 de ore de imersie, timp în care compoziția soluției se modifică, deoarece anionul oxidant este consumat în procesul de coroziune). Reducerea maximului curbei anodice în zona activă are următoarea explicație: curentul măsurat la potențialul —0,360 V/ECS, potențialul de pasivizare al oțelului inoxidabil 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4 [9] nu este o măsură directă a densității curentului critic de pasivizare; el reprezintă o sumă a vitezei de desfășurare a două procese opuse: dizolvarea metalului și reducerea oxidantului pe suprafața lui, adică: $\overleftarrow{i}_{ap} = \overleftarrow{i}_a - \overrightarrow{i}_c$.

Cu cît crește concentrația oxidantului, viteza lui de reducere, $\overrightarrow{i}_c$, crește și deci, valoarea curentului măsurat este mai mică pentru aceeași densitate de curent anodic. O dată cu instalarea stării pasive pe suprafața oțelului, curentul anodic scade foarte mult și curentul măsurat trece în domeniul catodic; viteza de reducere a oxidantului fiind mult mai mare decît viteza de dizolvare a oțelului inoxidabil 18/10 în stare pasivă, rezultatul sumei lor algebrice are valoare negativă. Astfel, pe curba anodică apare o „buclă negativă".

La potențiale mai mari de —0,040 V/ECS, curba de polarizare revine în domeniul anodic, păstrînd forma comună a curbelor anodice potențiostatice.

Curbele de reducere catodică ale anionului cromat în soluție 1 N H_2SO_4, pe electrod de Pt lucioasă, sînt prezentate în figura 2.

În tabela 1 sînt prezentate valorile potențialului staționar al platinei și densitățile curenților limită de difuzie la reducerea anionului cromat. Rezultatele prezente indică o deplasare mare spre valori pozitive ale potențialului staționar al electrodului de *Pt*, între +0,635 și +0,780 V/ECS, în prezența K_2CrO_4, în raport cu același potențial, în absența cromatului (0,0 V/ECS); aceste valori sînt determinate, desigur, de potențialul redox ridicat al anionului oxidant CrO_4^{2-}.

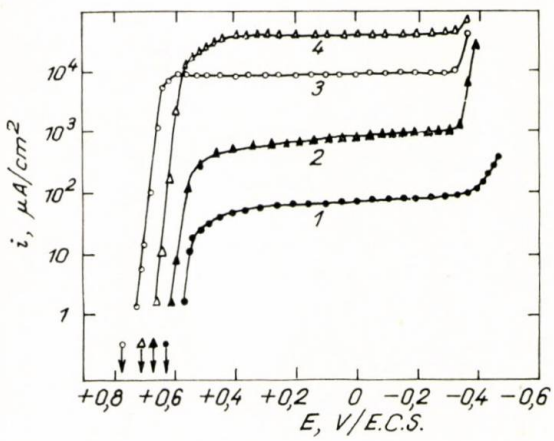


Fig. 2. Reducerea CrO_4^{2-} pe catod de Pt în soluție 1 N H_2SO_4 pentru diferite concentrații de K_2CrO_4: *1* — 10^{-3}N; *2* — 10^{-2}N; *3* — 10^{-1}N; *4* — 1 N.

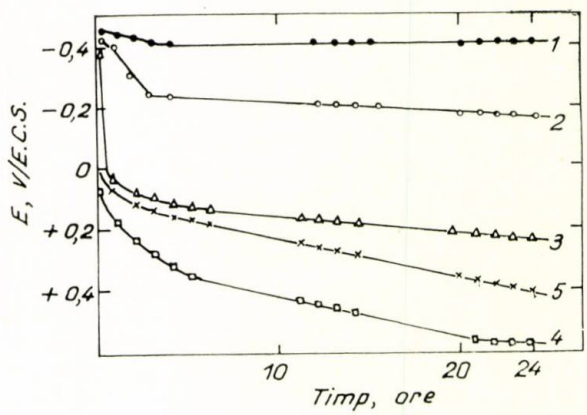


Fig. 3. Dependența potențialului staționar de timpul de imersie în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența K_2CrO_4:
1 — 10^{-1}N; *2* — 10^{-3}N; *3* — 10^{-2}N; *4* — 10^{-1}N; *5*) 1 N.

Tabela 1

POTENȚIALELE STAȚIONARE, CURENȚII LIMITĂ DE DIFUZIE ȘI *P* LA REDUCEREA CrO_4^{2-} PE Pt ÎN SOLUȚIE 1 N H_2SO_4

Concentrația K_2CrO_4, N	0	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
E_{Pt}, V/ECS	0 0	0,635	0,670	0,780	0,710
i_L, A/cm²	39,3	100	1000	10000	40000
P	0,035	0,092	0,92	9,2	37

Se știe că în mediu acid ionul CrO_4^{2-} este în echilibru cu ionul $Cr_2O_7^{2-}$ [10]; stabilirea unor echilibre diferite între acești anioni, în soluția de concentrație inițială 10^{-1}N și 1 N K_2CrO_4, este, probabil, răspunzătoare de inversarea potențialelor staționare ale electrodului de platină +0,780 pentru 10^{-1}N și +0,710 pentru 1 N.

Procesul de reducere este controlat de polarizația de concentrație; pe prima porțiune de curbă, curentul crește rapid, panta Tafel atingînd doar 20 mV, iar o dată cu atingerea curentului limită, acesta rămîne practic constant, pînă la potențialul de reducere al ionilor de hidrogen.

Pînă la 10^{-1}N CrO_4^{2-}, între concentrație și curent există o proporționalitate perfectă, ca la 1 N să nu mai fie respectată; cauza acestei comportări trebuie găsită în considerentele enunțate mai sus cu privire la echiliprul dintre CrO_4^{2-} și $Cr_2O_7^{2-}$.

Cunoscînd valoarea densității curentului critic de pasivare a oțelului inoxidabil 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4 [9] (1090 μA/cm²) și valoarea densității curentului limită de difuzie, se poate calcula indicele de pasivitate *P*, aplicînd relația (3). Se găsesc astfel pentru *P* valorile prezentate în tabela 1.

Examinînd valorile indicelui de pasivitate se constată că în soluția conținînd 10^{-2}N K_2CrO_4, tendința de pasivizare a OL inox 18/10, de 0,92, este apropiată de condițiile pasivizării spontane, cînd *P* trebuie să fie egal cu unitatea. În această soluție, OL inox 18/10 se află la granița dintre activ și pasiv și stabilirea uneia dintre aceste stări va depinde de condițiile concrete de imersie.

La concentrații inferioare, starea activă este stabilă, în timp ce la concentrații superioare ale anionului cromat se instaurează pasivitatea stabilă.

Pentru a verifica dacă rezistența la coroziune a oțelului inoxidabil 18/10 este conformă cu rezultatele acestor studii, s-a măsurat potențialul staționar de coroziune în condițiile imersiei de lungă durată, în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența a diferite concentrații de anion cromat. După 24 de ore de imersie, potențialul a prezentat valori stabile; aceste valori au fost considerate potențiale de coroziune, E_{cor}, care, introduse în relația (4), au servit la calculul gradului de inhibiție, *Z*.

Rezultatele acestor măsurători sînt prezentate în figura 3 și tabela 2.

Tabela 2

POTENȚIALELE DE COROZIUNE, DUPĂ 24 DE ORE DE IMERSIE ȘI GRADUL DE INHIBIȚIE, PENTRU OȚEL INOXIDABIL 18/10 ÎN SOLUȚIA 1 N H_2SO_4 ÎN PREZENȚA K_2CrO_4.

Concentrația K_2CrO_4, N	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
E_2, V/ECS	—0,411	—0,172	+0,230	+0,570	+0,413
Z	0,094	0,91	2,28	3,42	2,91

Valorile gradului de inhibiție, Z, indică drept sisteme pasivabile spontan pe cele în care concentrația anionului cromat depășește 10^{-3}N. În condițiile imersiei de lungă durată, sistemul oțel inoxidabil 18/10 — 1 N H_2SO_4 prezintă pasivitate în prezența unei concentrații de anion cromat de zece ori mai mică decît cea dedusă pe baza măsurătorilor de polarizare. Această diferență poate avea următoarea explicație; în calculul indicelui de pasivitate se aplică relația simplificată, determinată doar de valoarea curentului limită de difuzie și de densitatea curentului anodic critic; în realitate, procesul de pasivizare depinde și de ceilalți parametri cinetici de reducere (probabil valoarea curentului de schimb pentru reacția anionului cromat pe suprafața OL inox 18/10 este importantă).

Influența anionului JO_3^-.

Alura curbelor anodice, catodice și potențial/timp obținute în prezența anionului JO_3^- este foarte apropiată de cea obținută în prezența CrO_4^{2-}.

O sinteză a parametrilor electrochimici de coroziune și pasivizare pentru Ol inox 18/10, în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența JO_3K, este prezentată în tabela 3.

În esență, influența anionului JO_3^- asupra comportării electrochimice a OL inox 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4 este similară cu cea a anionului CrO_4^{2-}, cu deosebirea că proprietățile pasivante ale primului sînt mai ridicate.

Astfel, potențialele staționare de coroziune pentru OL inox 18/10, după 24 de ore de imersie, prezintă un salt de aproximativ 500 mV, la trecerea de la 10^{-5}N la 10^{-4}N KJO_3. Analog, gradul de inhibiție crește de la 0,81 la 2,5 în acest interval de concentrații. Deci, valoarea concentrației de iodat, necesară pasivării oțelului inoxidabil în soluții 1 N H_2SO_4, este cu aproximativ două ordine de mărime mai mică decît cea a cromatului, corespunzătoare aceluiași efect. O dată instaurată pasivitatea, potențialele staționare ale oțelului inoxidabil 18/10 variază puțin cu creșterea concentrației de iodat; pentru o creștere cu două ordine de mărime a concentrației, potențialul staționar devine mai pozitiv cu 100 mV.

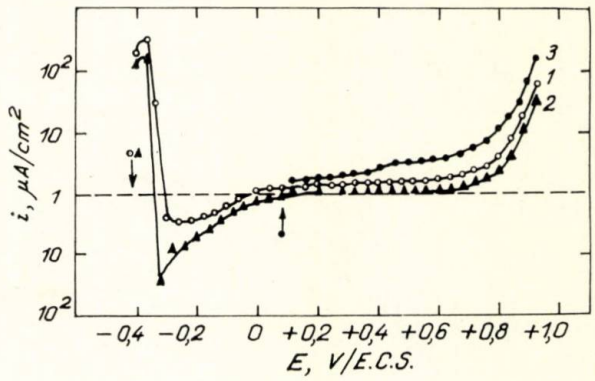


Fig. 4. Curbe de polarizare anodică pentru oțel inoxidabil 18/10, în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența $KBrO_3$:

1 — 10^{-4}N; *2* — 10^{-3}N; *3* — 10^{-2}N.

Influența anionului BrO_3^-

Rezultatele experimentale privind influența anionului BrO_3^- asupra comportării electrochimice a oțelului inoxidabil 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4 sînt prezentate în figurile 4, 5, 6 și în tabela 4.

Datele prezentate în tabela 4 au semnificație prezentată în tabela 3.

Dacă diagramele de pasivizare și potențial/timp sînt similare ca alură cu cele obținute pentru anionii cromat și iodat, curbele de polarizare catodică diferă în mod considerabil. Desigur, acest fapt este determinat de cinetica de reducere diferită a anionului bromat care, după cum se vede din figura 5, se desfășoară în trepte. Pentru studiul de față prezintă importanță doar valoarea curentului limită de difuzie al ultimei trepte, corespunzătoare potențialului de pasivare al oțelului inoxidabil 18/10; în tabelă sînt notate aceste valori la —0,360 V/ECS.

Oțelul inoxidabil 18/10 este activ în soluția 1 N H_2SO_4, conținînd 10^{-6}N și 10^{-5}N $KBrO_3$. Potențialele staționare de coroziune în aceste soluții sînt foarte apropiate —0,415 V/ECS pentru 10^{-6}N și —0,405 V/ECS pentru 10^{-5}N; în aceste soluții potențialele

Tabela 3

PARAMETRII ELECTROCHIMICI CARACTERISTICI COMPORTĂRII OȚELULUI INOXIDABIL 18/10 ÎN SOLUȚII 1 N H_2SO_4 ÎN PREZENȚA KJO_3.

Concentrația KJO_3	10^{-6}N	10^{-5}N	10^{-4}N	10^{-3}N	10^{-2}N
E_1, V/ECS	—0,435	—0,430	—0,380	—0,052	+0,080
E_p, V/ECS	—	—0,360	—0,320	—	—
i_a, μA/cm²	—	450	112	—	—
i_{c_s}, μA/cm²	—	288	50	—	—
i_p, μA/cm²	—	1,10	1,24	1,40	—
E_{Pt}, V/ECS	+0,100	+0,280	+0,510	+0,550	+0,605
i_{c_2}, μA/cm²	—	—	350	3500	35000
P	—	—	0,5	5	50
E_2, V/ECS	—0,320	—2,200	+0,295	+0,350	+0,395
Z	0,4	0,81	2,5	2,69	2,84

NOTĂ

E_1—potențialul OL inox 18/10 după 15 minute de imersie; E_p—potențialul de pasivizare; i_a—curentul anodic măsurat la E_p; i_{c_1}—curentul catodic maxim pe curba anodică; i_p—curentul de dizolvare în stare pasivă; E_{Pt} — potențialul staționar al Pt după 1 oră de imersie; i_{c_2}—densitatea curentului limită de difuzie pentru reducerea oxidantului; P — indice de pasivitate; E_2 — potențialul staționar al OL inox 18/10 după 24 ore de imersie; Z — gradul de inhibiție.

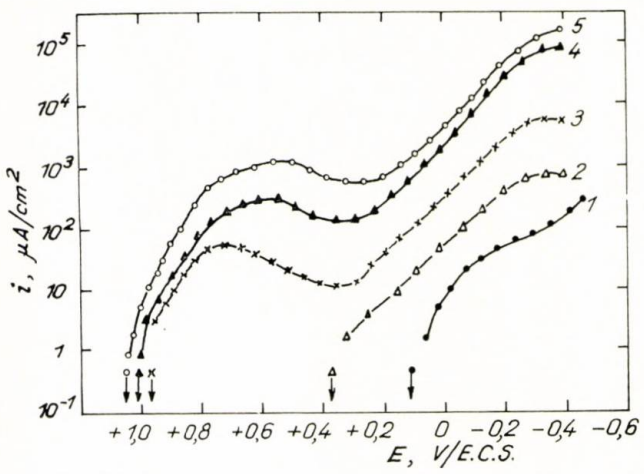


Fig. 5. Reducerea BrO_3^- pe catod de Pt în soluție 1 N H_2SO_4 pentru diferite concentrații de $KBrO_3$:
1 — 10^{-4}N; *2* — 10^{-3}N; *3* — 10^{-2}N; *4* — 10^{-1}N.

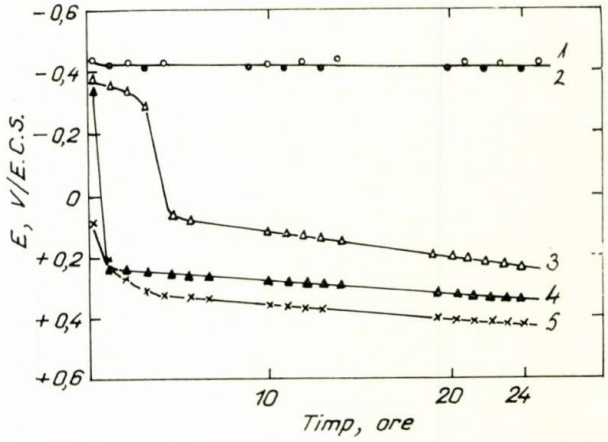


Fig. 6. Dependența potențialului staționar de timpul de imersie pentru oțel inoxidabil 18/10, în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența $KBrO_3$:
1 — 10^{-6}N; *2* — 10^{-5}N; *3* — 10^{-4}N; *4* — 10^{-3}N; *5* — 10^{-2}N.

staționare au variat foarte puțin în timp, după 24 de ore de imersie ele s-au deplasat cu circa 10 mV în direcție pozitivă (curba *1* și *2* în fig. 6).

La trecerea de la 10^{-5}N la 10^{-4}N $KBrO_3$, potențialul staționar de coroziune al oțelului inoxidabil 18/10 prezintă un salt de circa 600 mV și, similar, gradul de inhibiție, *Z*, crește de la 0,11 la 2,22.

Prin urmare, anionul BrO_3^- prezintă proprietăți pasivante apropiate de cele ale anionului JO_3^-, dar ceva mai scăzute.

Influența anionului ClO_3^-

Comportarea oțelului inoxidabil 18/10 în prezența anionului ClO_3^- este ilustrată de datele prezentate în tabela 5.

Reducerea anionului clorat pe electrod de platină lucioasă se petrece în trepte, prezentînd atît control de difuzie, cît și de activare. În domeniul de potențiale, corespunzător zonei de tranziție a oțelului inoxidabil 18/10 de la starea activă la starea pasivă,

Tabela 4

PARAMETRII ELECTROCHIMICI CARACTERISTICI COMPORTĂRII OȚELULUI INOXIDABIL 18/10 ÎN SOLUȚIE 1N H_2SO_4, ÎN PREZENȚA $KBrO_3$.

Concentrația $KBrO_3$	10^{-6}N	10^{-5}N	10^{-4}N	10^{-3}N	10^{-2}N
E_1, V/ECS	—0,427	—0,420	—0,408	—0,405	+0,080
E_p, V/ECS	—	—	—0,360	—0,360	—
i_a, μA/cm²	—	—	365	178	—
i_{c_1}, μA/cm²	—	—	31	2,8	—
i_p, μA/cm²	—	—	1,59	1,18	2,52
E_{Pt}, V/ECS	—	+0,105	0,380	+0,975	+1,016
i_{c_2}, μA/cm²	—	—	560	5600	63000
P	—	—	0,51	5,15	58
E_2, V/ECS	—0,415	—0,405	+0,218	+0,336	+0,421
Z	0,081	0,11	2,22	2,64	2,92

Tabela 5

PARAMETRII ELECTROCHIMICI CARACTERISTICI COMPORTĂRII OȚELULUI INOXIDABIL 18/10 ÎN SOLUȚIE 1N H_2SO_4, ÎN PREZENȚA $KClO_3$.

Concentrația $KClO_3$,	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
E_1, V/ECS	—0,407	—0,403	—0,395	—0,390	—0,125
E_p, V/ECS	—	—	—0,360	—0,360	—
i_a, μA/cm²	—	—	540	110	1/2
i_{c_1}, μA/cm²	—	—	16	8	—
i_p, μA/cm²	—	—	1,26	1,24	1,59
E_{Pt}, V/ECS	+0,405	—	+0,450	+0,460	+0,480
i_{c_2}, μA/cm²	1000	—	1410	1780	3100
E_2, V/ECS	+0,030	+0,050	+0,100	+0,130	+0,160
Z	1,59	1,70	1,83	1,93	2,04

procesul de reducere catodică a oxidantului se află sub control de activare.

Indicele de pasivitate nu a fost calculat, deoarece în cazul unui proces catodic controlat de polarizația de activare, P este o funcție complexă de η_p, i_{crit}, $\vec{b}$ și $i_{c,o}$ (ecuația 2), iar acești parametri cinetici depind, într-o măsură mare, de suprafața metalică pe care se realizează reducerea oxidantului; în consecință, datele obținute la reducerea cloratului pe electrod de Pt nu pot fi aceleași cu cele care s-ar obține pe oțel inoxidabil 18/10.

Valorile ridicate ale curentului catodic de reducere ale anionului clorat permit totuși presupunerea că acest anion prezintă proprietăți de inhibiție deosebite. Într-adevăr, măsurătorile de potențial, în funcție de timp, la imersia de lungă durată a oțelului inoxidabil 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența ClO_3^-, au confirmat această ipoteză.

După 24 de ore de imersie, potențialul staționar al oțelului inoxidabil a prezentat, în toate soluțiile, valori pozitive, superioare potențialului Flade.

Valorile potențialului staționar al oțelului inoxidabil 18/10, ca și în cazul platinei, variază puțin cu concentrația anionului clorat în soluție, fiind cuprinse între +0,030 V/ECS și +0,160 V/ECS pentru 10^{-6}N $KClO_3$ și, respectiv 10^{-2}N $KClO_3$. Suprafața probelor imersate nu a suferit nici o modificare vizibilă; după 24 de ore de imersie, au prezentat un aspect lucios, identic cu cel anterior expunerii în soluția conținînd anioni clorat.

Oțelul inoxidabil 18/10 se pasivizează spontan în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența chiar a unei cantități foarte mici de 10^{-6}N $KClO_3$; gradul de inhibiție, Z, are valoarea 1,59 pentru sistemul oțel inoxidabil 18/10 — 10^{-6}N ClO_3^- și crește cu mărirea concentrației de clorat, atingînd la 10^{-2}N —2,04. Deci, anionul clorat prezintă proprietăți de inhibiție foarte ridicate pentru coroziunea oțelului inoxidabil în soluții acide. Faptul că reducerea concentrației de 10^4 ori a anionului clorat nu are influență asupra proprietăților lui pasivante ar putea fi pus pe seama existenței unui curent de schimb catodic foarte ridicat, pentru reducerea ClO_3^- pe suprafața oțelului inoxidabil, care nu depinde de concentrația acestuia în soluție.

Discuții

O ilustrare comparativă a proprietăților pasivante ale anionilor oxidanți studiați este prezentată în figura 7.

Așa cum s-a arătat, un grad de inhibiție egal cu unitatea indică un sistem metal—mediu pasivabil spontan. Linia punctată din figura 7 împarte diagrama în 2 zone: zona valorilor $Z > 1$, cînd pe metal se instaurează pasivitate stabilă și zona valorilor $Z < 1$, cînd starea activă este prezentă. Punctele de intersecție ale curbelor $Z = f$(concentrație) cu linia punctată ar putea reprezenta valorile critice ale concentrațiilor de anion oxidant, care determină inhibiția totală a coroziunii oțelului inoxidabil 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4. Aceste valori sînt: $1{,}25.10^{-3}$N CrO_4^{2-}; $2{,}8.10^{-5}$N BrO_3^- și $1{,}41 \cdot 10^{-5}$N JO_3^-. În cazul anionului clorat, intersecția nu se produce, gradul de inhibiție situîndu-se la valori $Z > 1$, pentru toate concentrațiile încercate. Proprietățile pasivante ale celor 4 anioni testați cresc în ordinea: $CrO_4^{2-} < BrO_3^- < JO_3^- < ClO_3^-$.

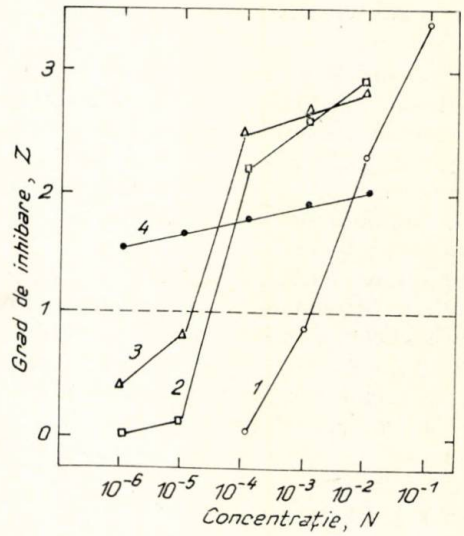


Fig. 7. Gradul de inhibiție, Z, pentru oțel inoxidabil 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4, în funcție de concentrația anionului oxidant:
1 — K_2CrO_4; *2* — $KBrO_3$; *3* — KJO_3; *4* — $KClO_3$;

Gradul de inhibiție, Z, are o dependență liniară, în funcție de concentrație pentru CrO_4^{2-} și ClO_3^- și prezintă inflexiune, cu un salt brusc, în cazul BrO_3^- și JO_3^-, la trecerea de la concentrația 10^{-5}N la 10^{-4}N.

În prezent, asupra mecanismului de inhibiție a coroziunii în prezența anionilor oxidanți există trei puncte de vedere, care admit pentru protecție unul din procesele:

1. Formarea unui film oxidic de fază sau de produși insolubili pe suprafața metalului, care împiedică, în continuare, reacția acestuia cu electrolitul [11—13].

2. Adsorbția inhibitorului pe suprafața metalului și schimbarea, datorită acestui fapt, a structurii stratului dublu electric și, deci, a reactivității metalului [14—19].

3. Polarizarea anodică în regiunea pasivă, a suprafeței metalice datorită reducerii unui oxidant cu potențial redox ridicat [3, 4, 20—23].

Pentru a sprijini fie filmele de fază, fie pe cele de adsorbție, drept cauză de bază a pasivității, mulți cercetători au utilizat radioizotopi sau alte tehnici analitice sensibile pentru a determina cantitatea de inhibitor necesară pasivării unei suprafețe metalice.

Datele acestor informații nu au dus la o concluzie netă, deoarece cantitatea de material pasivant pe suprafața metalică s-a găsit că variază considerabil de la un sistem la altul. Spre exemplu, Cohen și Beck [24] au găsit că un film pasiv pe Fe în soluții de cromat trebuie să conțină mai mult de 25% Cr_2O_3. Hackermann și Pawers [25], pe de altă parte, arată că anionul cromat adsorbit la interfața oxid/soluție poate produce pasivitatea, chiar dacă cantitatea sa este echivalentă cu aproximativ trei monostraturi. Cartledge [18] și Rosenfeld

[19] au găsit că TcO_4^- este un pasivator efectiv pentru Fe, chiar dacă pe suprafața metalică cantitatea de Tc radioactiv reprezintă fracțiuni dintr-un monostrat.

Dacă se consideră că funcția primară a unui inhibitor oxidant este de a produce pasivizarea prin realizarea unui sistem redox, capabil să polarizeze metalul la un potențial mixt nobil, devine clar că nu este necesar să se lege cantitatea de inhibitor găsită pe suprafață, de natura filmului care determină pasivitatea.

Comportarea particulară a unui inhibitor pasivator dat este determinată de potențialul redox și de parametrii cinetici de reducere pe suprafața metalului [21]. Mecanismul de pasivizare, în acest caz, implică o reducere rapidă a pasivatorului pe ariile catodice, însoțită de polarizarea simultană a ariilor anodice pînă la potențialul de pasivizare și formarea filmului pasiv.

Cantitățile foarte mici de Cr^{3+} [25] și Tc^{4+} [18, 19], spre exemplu, găsite pe suprafața metalului pasiv nu sînt neapărat parte a filmului pasiv superficial, ci sînt doar o dovadă că reducerea pasivatorului s-a produs în timpul formării lui.

Polarizația anodică ridicată a oțelului inoxidabil 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4, în prezența anionilor CrO_4^{2-}, JO_3^-, BrO_3^- și ClO_3^-, este în acord cu proprietățile electrochimice ale metalelor pasive. Anionii oxidanți se reduc pe suprafața activă a oțelului, determinînd polarizarea acestuia în regiunea pasivă, dacă valoarea concentrației permite atingerea unor curenți catodici, corespunzători potențialului de pasivizare, mai mari decît curentul anodic critic.

Concordanța rezultatelor obținute din măsurătorile de polarizare și potențial/timp sprijină punctul de vedere, conform căruia proprietățile pasivante ale anionilor oxidanți sînt determinate de potențialul redox și de cinetica de reducere a acestora pe suprafața metalului.

Proprietățile pasivante ale anionului CrO_4^{2-}, în special în medii neutre sau alcaline, sînt bine cunoscute. Literatura de specialitate nu prezintă studii cu privire la proprietățile pasivante ale anionilor oxidanți: ClO_3^-, BrO_3^- și JO_3^-. Rezultatele prezentei cercetări îi indică drept pasivatori deosebit de eficienți; prezența lor în concentrații infime (10^{-6} — 10^{-5}N) determină pasivizarea spontană a oțelului inoxidabil 18/10 în soluție 1 N H_2SO_4 — mediu puternic corosiv pentru acest material.

Bibliografie

1. Beinert, H., Bonhoeffer, K. F., Z. Elektrochem., **47**, 1941, p. 356.
2. Franck, U. F., Weil, K. G. Z, Electrochem, **56**, 1952, p. 814.
3. Bune, N. Y., Kolotîrkin, Ia. M., Doklady Akad. Nauk, S.S.S.R, **111**, 1956, p. 1050.
4. Okamoto, G., Nagayama, M., Mitani, Y., J. Electrochem. Soc., Japan, **24**, 1956, p. 69.
5. Greene, N. D., Corrosion, **18**, 1962, p. 136t.
6. Ariès, L., Trichè, H., Mem. Sci. Rev. Met., **64**, 1967, p. 669.
7. Ariès, L., Trichè, H., idem, **64**, 1967, p. 947.
8. Atanasiu, I. A., Badea, T., Revista de Coroziune, **1**, 1971, p. 70.
9. Atanasiu, I. A., Badea, T., Revista de Coroziune, **2**, 1972, p. 14.
10. Winnacker, K., Küchler, L., „Tehnologie chimică anorganică", **II**, Trad. l. germ., Ed. tehnică, București, 1962, p. 354.
11. Hoar, T. P., Evans, U. R., J. Electrochem. Soc., **99**, 1952, p. 212.
12. Mayne, J. E. O., Pryor, J. M., J. Chem. Soc., **183**, 1949, p. 1.
13. Cohen, M., J. Phys. Chem., **56**, 1952, p. 451.
14. Uhlig, H. H., Geary, A. J. Electrochem. Soc., **101**, 1954, p. 215.
15. De, C. P. Nature, London, **180**, 1957, p. 803.
16. Gatos, H. C., Nature, London, **181**, 1958, p. 1060.
17. Brasher, D. M., Nature, London, **185**, 1960, p. 838.
18. Cartledge, G. H., Corrosion, **11**, 1955, p. 335.
19. Spitsin, V. J., Rosenfeld, I. L., Corrosion, **21**, 1965, p. 211.
20. Vetter, K. J., Z. Elektrochem., **55**, 1951, p. 274.
21. Stern, M., J. Electrochem. Soc., **105**, 1958, p. 638.
22. Uhlig, H. H., Corrosion, **21**, 1965, p. 219.
23. Bune, N. J., Kolotîrkin, Ia. M., J.F.H., **35**, 1961, p. 1543.
24. Cohen, M., Beck, A. P., Z. Elektrochem., **62**, 1958, p. 696.
25. Powers, R., Hackermann, N., J. Electrochem. Soc. **100**, 1953, p. 314.

Separarea şi determinarea Mo dintr-un aliaj feromolibden

Necesitatea separării molibdenului de elementele care-l însoţesc în aliaje a impus folosirea separării prin tehnica cromatografiei de schimb ionic.

În funcţie de condiţiile de lucru, Mo(VI) poate să se găsească în soluţie sub formă de cationi sau anioni.

Mo(VI), în mediu puternic acid, nu poate fi separat pe un schimbător de ioni, pentru că se formează precipitatul de acid molibdenic, iar în mediu slab acid sau neutru există posibilitatea formării molibdaţilor metalelor grele, greu solubili.

Pentru a putea lucra într-o soluţie acidă, cu un schimbător de cationi, ionul molibdat, trebuie complexat cu un complexant adecvat.

În literatură, se cunoaşte posibilitatea de separare a molibdenului de fier, utilizînd acidul citric drept agent de complexare [1, 2].

Această separare este necesară, deoarece fierul deranjează determinarea cantitativă a molibdenului.

Separarea Mo(VI) cu ajutorul acidului citric are dezavantajul că după separare Mo(VI) este determinat gravimetric, ca oxinat de molibdenil.

În lucrarea de faţă autorii au utilizat ca agent de complexare acidul sulfosalicilic, care are posibilitatea să formeze cu ionii molibdat la $pH = 2$ un anion complex de forma: $[MoO_2(SSal)_2]^{2-}$, iar Fe(III), elementul ce însoţeşte Mo(VI) în aliaje şi oţeluri speciale, formează cu acidul sulfosalicilic la acest pH combinaţia: $[Fe(SSal)]^+$ [3].

Acest lucru permite separarea Fe(III) de Mo(VI), pe un schimbător de ioni, deoarece Fe(III) formează un complex cationic cu acidul sulfosalicilic, iar Mo(VI) formează un complex anionic.

Avantajul acestei metode este acela că după separare, Mo(VI) şi Fe(III) se determină spectrofotometric.

Partea experimentală

Pentru separări, se utilizează 10 g de răşină schimbătoare de ioni de Vionit CS-3 forma H^+, introdusă într-o coloană de sticlă cu diametrul de 1 cm.

Reactivi utilizaţi

— Molibdat de amoniu p.a. „Reactivul". Soluţia de lucru s-a preparat prin dizolvarea în apă a unei cantităţi cunoscute de molibdat de amoniu. Titrul soluţiei (25mg/cm³) a fost determinat sub forma unui precipitat de oxinat de molibdenil $MoO_2(C_9H_6NO)_2$ [5, 6].

— Azotat de fier p.a. „Carlo Erba". Soluţia de fier s-a preparat prin dizolvarea în apă a azotatului de fier, iar titrul (8,64mg/cm³) a fost determinat gravimetric ca oxid de fier.

— Soluţie tampon pH = 2 după Clarck şi Lubs.

— Soluţie tampon pH = 5,6 după Robinson.

— Acid sulfosalicilic 30%.

Discuţii

În vederea studierii comportării Mo(VI) şi Fe(III) pe un schimbător de ioni Vionit CS-3, într-o pîlnie de separare se adaugă 100 cm³ soluţie tampon pH = 2, soluţie molibdat de amoniu ce conţine 50 mg Mo(VI), 5 cm³ acid sulfosalicilic 30% şi soluţie azotat de fier ce conţine 32,4 mg Fe(III). Soluţia este trecută prin coloana de schimbători de ioni cu o viteză de 1—2 cm³/min. Complexul Fe(III) cu acidul sulfosalicilic este reţinut total pe coloană. Complexul Mo(VI) cu acidul sulfosalicilic în cea mai mare parte trece în efluent, însă o mică cantitate rămîne pe coloană.

Reţinerea Mo(VI) se datoreşte, probabil, existenţei unui echilibru pe coloană între ionii de H^+ puşi în libertate şi complexul Mo(VI) cu acidul sulfosalicilic, permiţînd formarea ionilor de MoO_2^{2+} care se reţin pe cationit. Eluarea Mo(VI) de pe coloană se realizează cu HCl. Din studiul influenţei concentraţiei HCl asupra volumului de acid necesar pentru eluarea Mo(VI), se constată că Mo(VI) trece cantitativ în efluent la concentraţii de HCl mai mici de 1N pe cînd Fe(III), rămîne total pe coloană.

Din tabela 1 se observă că volumul de eluţie este optim (70 cm³) la o concentraţie de HCl 0,75 N.

Tabela 1

Concentraţie HCl	0,25 N	0,50 N	0,75 N	1 N
Volum HCl	175 cm³	100 cm³	70 cm³	se elueză Fe

Eluţia fierului s-a realizat cu acidul clorhidric de concentraţie 2N, 3N şi 4N.

Fierul este determinat calitativ în eluent cu KSCN. Volumul de eluţie necesar pentru eluarea totală a Fe(III), după cum se vede în tabela 2, se micşorează cu creşterea concentraţiei de HCl.

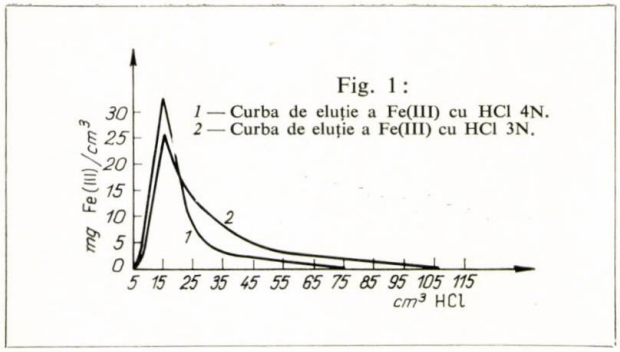


Fig. 1:
1 — Curba de eluție a Fe(III) cu HCl 4N.
2 — Curba de eluție a Fe(III) cu HCl 3N.

Tabela 2

Concentrație HCl	2N	3N	4N
Volum HCl	125 cm³	115 cm³	75 cm³

În separări s-a utilizat pentru eluarea fierului un volum de 75 cm³ HCl 4N.

În figura 1 se reprezintă grafic curbele de eluție a fierului, pentru concentrații de HCl 3N și 4N. Determinarea cantitativă a Fe(III) s-a realizat prin metoda spectrofotometrică, utilizînd ca reactiv acidul sulfosalicilic [4]. Din această figură se observă că la volumul de 15 cm³ HCl 3N și 4N apare o cantitate maximă de Fe(III) în eluent, iar eluția se termină la un volum de 75 cm³ pentru HCl 4 N și 115 cm³ HCl 3N.

Condițiile de separare fiind cele descrise mai sus s-a trecut la separarea și determinarea Mo(VI) de Fe(III) din soluții sintetice.

Rezultatele au fost verificate și gravimetric; Mo(VI) s-a determinat ca oxinat de molibdenil, iar Fe(III) s-a determinat ca oxid de fier.

Analiza unui aliaj feromolibden: 0,100 g feromolibden se tratează cu 10 cm³ acid azotic concentrat și 20 cm³ apă.

Se evaporă aproape la sec. Reziduul se reia cu apă de două ori și se evaporă aproape la sec. Reziduul astfel obținut se tratează cu 10 cm³ apă și 5 cm³ acid sulfosalicilic 30%. Se adaugă amoniac concentrat prin pipetare pînă la dizolvarea precipitatului.

Se încălzește pentru îndepărtarea excesului de amoniac și apoi se aduce proba la pH = 2 cu acid clorhidric. Se observă un viraj al culorii de la roșu portocaliu la violet (culoarea compusului complex al fierului cu acid sulfosalicilic).

Volumul final al soluției nu trebuie să depășească 50 cm³.

Soluția astfel obținută este trecută prin coloana schimbătoare de ioni cu o viteză de trecere de 1—2 cm³/min. După trecerea soluției prin coloană, aceasta se spală cu 15 cm³ apă distilată prinzîndu-se soluția în același balon. Se eluează complet Mo(VI) de pe coloană cu 35 cm³ HCl 0,75 N.

Fe(III) se eluează de pe coloană cu 75 cm³ HCl 4N.

Probele de molibden și fier astfel obținute se neutralizează cu NaOH și se ia o cotă parte pentru fiecare probă. Mo(VI) și Fe(III) se determină spectrofotometric la pH = 5,6 respectiv pH = 5,5 (tampon acid acetic — acetat de amoniu) cu reactivii menționați mai sus.

Rezultatele obținute pentru un aliaj de Fe-Mo sînt redate în tabela 4.

După cum se vede din această tabelă fierul și molibdenul se pot separa și determina apoi cu o eroare foarte mică.

Tabela 3

Mo luat în analiză	Mo găsit în analiză	Eroare %	Fe luat în analiză	Fe găsit în analiză	Eroare %
50 mg	49,2 mg	1,6%	32,4 mg	32,2 mg	0,6%
50 mg	49,3 mg	1,4%	32,4 mg	32,1 mg	0,93%
50 mg	49,3 mg	1,4%	32,4 mg	32,1 mg	0,93%

Tabela 4

Aliaj	Mo conținut în probă	Mo găsit în probă	Eroare, %	Fe conținut în probă	Fe găsit în probă	Eroare, %
0,1 g	68 mg	67,1 mg	1,4	32 mg	31,7 mg	0,9
0,1 g	68 mg	67,5 mg	1,2	32 mg	31,7 mg	0,9
0,1 g	68 mg	67,5 mg	1,2	32 mg	31,7 mg	0,9

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabela 3.

Molibdenul a fost determinat în eluent cu un reactiv organic ce conține două grupări oxidril în poziția orto, 1-(3,4-dihidroxifenil)-2-(izopropilamino-etanol), la lungimea de undă de 400 mm.

Acest reactiv permite determinarea Mo(VI) în prezența acidului sulfosalicilic [7].

Bibliografie

1. Klement, R., Z. Anal. Chem. **136**, 1952, p. 17.
2. Alimarin, I. P., Medvedeva, A. M., Zavod. Lab. **21**, 1955, p. 1416.
3. Ripan, R., Chimia metalelor., II, Ed. Didact. și pedagogică. București 1969.
4. Pfeiffer, H., Z. Anal. Chem. **126**, 1943, p. 81.
5. Bălănescu, G., Ann. Chim. Anal. Appl. **12**, 1930, p. 259.
6. Niericker, R., Treadwell, W. D., Helv. Chim. Acta, **29**, 1946, p. 1472.
7. Popa, Gr., Dumitrescu, V., Ciurea, I. C., Anal. Univ. Buc. **2**, 1973.

Th. Petruc, C. Manoliu, D. Goidea, Livia Popescu şi Elisabeta Bulac.

Separarea vanadiului în vederea recuperării catalizatorilor folosiţi în tehnologia acidului adipic

În procesul de obţinere a acidului adipic, se foloseşte drept catalizator, un amestec de metavanadat de amoniu şi cupru în mediul de reacţie. Dat fiind preţul de cost ridicat al catalizatorului, se pune problema recuperării sale cu un randament cît mai ridicat.

În lucrarea de faţă se prezintă modul de recuperare al vanadiului. În soluţiile-mume rămase de la cristalizarea acidului adipic, soluţii cu un caracter puternic acid datorită prezenţei acidului azotic, se pune problema separării vanadiului de cupru, precum şi de o serie de metale care apar în procesul tehnologic, provenite din materiile prime şi prin coroziunea instalaţiei, şi din apele de spălare (crom, calciu, fier, magneziu).

Industrial, din aceste lichide-mamă, se separă o parte din acidul azotic, ele se evaporă, iar reziduurile obţinute se ard, pentru a elimina substanţele organice, obţinîndu-se, în final, o cenuşă care are un conţinut de circa 20—25% V_2O_5 şi 50 — 70% CuO, restul fiind format din oxizii metalelor însoţitoare, susmenţionate. Din această cenuşă se pune problema recuperării vanadiului, în care scop s-au aplicat metode clasice ale chimiei analitice.

Principiul metodei are la bază solubilizarea pentaoxidului de vanadiu din cenuşă, cu hidroxid de sodiu. Soluţia de vanadat de sodiu separată prin filtrare de hidroxizii celorlalte metale se tratează cu hidroxid de amoniu, în prezenţă de clorură de amoniu în exces, cînd se separă metavanadat de amoniu de înaltă puritate [1—7].

Modul de lucru: reziduurile obţinute din tehnologia acidului adipic se calcinează, pentru îndepărtarea substanţelor organice, fără a se depăşi temperatura de 700°C, deoarece în acest caz se pot produce pierderi în vanadiu. Cenuşa obţinută se tratează cu hidroxid de sodiu, în acest scop la 10 părţi de cenuşă se adaugă 40 părţi soluţie de hidroxid de sodiu 20% şi totul se fierbe sub reflux, timp de 3 ore, după care se filtrează la cald. Precipitatul rămas pe filtru, care este în cea mai mare parte format din oxid de cupru, se spală de 2 ori cu cîte 10 părţi soluţie de hidroxid de sodiu 20% fierbinte şi apoi cu apă caldă, pînă ce apele de spălare au o reacţie neutră.

Filtratul se aduce la un pH = 8 cu adaos de acid sulfuric. Se răceşte la 20°C, se adaugă hidroxid de amoniu, pînă la un pH de 10 (circa 10 părţi soluţie de hidroxid de amoniu concentrat), apoi se adaugă clorură de amoniu, astfel încît soluţia finală să fie aproape de punctul de saturare.

Menţinînd soluţia la 20°C, se lasă să se depună precipitatul de metavanadat de amoniu care se separă apoi prin filtrare. Precipitatul se spală cu o soluţie de hidroxid de amoniu şi clorură de amoniu de 5%. Precipitatul obţinut se usucă.

Analiza spectrală în emisie în ultraviolet, arc de curent alternativ, a arătat lipsa liniilor ultime pentru Fe, Cr, Ca, Mg şi chiar pentru Cu, pentru care limita de decelare în condiţiile de lucru stabilite este de 0,001% Me, lucru care atestă o puritate avansată a metavanadatului de amoniu obţinut prin acest procedeu.

Verificarea metodei s-a făcut pe amestecuri sintetice de oxizi.

Discuţii

În scopul cunoaşterii randamentului în recuperarea vanadiului, s-a preparat un amestec sintetic din oxizii metalelor prezente în cenuşă, cu următorul conţinut mediu: 25% V_2O_5; 56% CuO; 12% CaO; 3% MgO; 3% Fe_2O_3 şi 1% Cr_2O_3. Acest amestec de oxizi a fost supus tratamentului chimic descris mai sus; s-a extras metavanadat de amoniu, care a fost tratat cu acid azotic şi după evaporare, calcinat la 650°C, obţinîndu-se pentaoxid de vanadiu în greutate medie de circa 15g, ceea ce atestă că prin procedeul descris se recuperează circa 60% din vanadiu. Aceasta deoarece o parte din vanadiu rămîne în precipitatul de hidroxizi. Experienţele efectuate prin mărirea timpului de contact a concentraţiei soluţiei de hidroxid de sodiu nu au dus la nici o creştere a acestui randament. De fiecare dată analiza spectrală de emisie a arătat prezenţa unor cantităţi apreciabile de vanadiu în precipitat. Acest lucru se explică prin faptul că vanadiul formează cu metalele prezente, în special cu calciu [7], vanadaţi mult mai stabili la acţiunea hidroxidului de sodiu.

Verificarea experimentală s-a făcut supunînd aceluiaşi tratament amestecuri binare de: pentaoxid de vanadiu cu oxid de cupru, pentaoxid de vanadiu cu oxid de magneziu, pentaoxid de vanadiu cu trioxid de fier, pentaoxid de vanadiu cu oxid de calciu şi pentaoxid de vanadiu cu trioxid de crom, cît şi un amestec din trei oxizi şi anume: pentaoxid de vanadiu, oxid de cupru şi oxid de calciu. În tabela 1 se redă randamentul în pentaoxid de vanadiu obţinut în fiecare caz în parte. Datele din tabelă dovedesc justeţea afirmaţiei de mai sus. Drept rezultat al acestor experienţe se impune folosirea la procesul de fabricare a acidului adipic, a unei ape deionizate, lipsite de calciu. În acest fel, randamentul poate creşte simţitor cu aproximativ 20%, procent deloc neglijabil, dacă se ia în considerare cantitatea de metavanadat care se recirculă.

Tabela 1

Amestec de oxizi	Randament în V_2O_5
$V_2O_5 + CuO$	78%
$V_2O_5 + MgO$	90%
$V_2O_5 + Fe_2O_3$	91%
$V_2O_5 + CaO$	59%
$V_2O_5 + Cr_2O_3$	88%
$V_2O_5 + CaO + CuO$	58%

Concluzii

S-a studiat în laborator posibilitatea recuperării vanadiului la fabricarea acidului adipic, aplicînd un procedeu de extracţie a acestuia sub formă de vanadat de sodiu şi apoi precipitarea sa sub formă de metavanadat de amoniu. Metavanadatul obţinut s-a dovedit de înaltă puritate. În acelaşi timp, s-a dovedit că lipsa calciului în apele folosite în tehnologia obţinerii acidului adipic ar duce la o creştere simţitoare a randamentului de vanadiu recuperat.

Bibliografie

1. Pascal, P., Nouveau traite de chimie minerale, V. **12**, Paris 1958.
2. Blok, N. I., Analiza chimică calitativă, Ed. tehnică 1955 p. 253.
3. Ripan, R., Popper, E. şi Liteanu, C., Chimie analitică calitativă Ed. tehnică 1954, p. 184.
4. Shalavina, E. L., Zezubin, N. G., Iranova, G. A. şi Dukankina, L. S. Ir. Inst. Met., Obogeashet. Akad. Nauk. Raz. SSR, **25**, 1967, p. 31.
5. Moscovici, A. şi Olaru, M., Comunicări ICECHIM Buc. **II**, 1957—1962, p. 368.
6. Segarceanu, I., Olaru, M. şi Căţoiu, E., Comunicări ICECHIM Bucureşti **IV**, 1963—1964, p. 183.
7. Manoliu, C., Studiul influenţei unor anioni asupra intensităţii emisiei calciului în flacără, cu aplicaţii la determinarea indirectă a ionului sulfuric prin titrare flamfotometrică. Teză de doctorat, Universitatea din Cluj 1970, p. 147.

◇ ◇ ◇

H. Popescu

Cercetări asupra uleiului volatil din frunzele de nuc, *Juglans—regia L.*

IV. Constante fizico—chimice şi noi componente terpenice

Primele date asupra uleiului volatil din frunzele de nuc, *Juglans regia* L, au fost publicate în anii 1890 şi 1912. S-au determinat atunci principalele constante fizico-chimice ale unei probe obţinute la Miltitz [5] şi, respectiv, constantele unei probe realizate la Barrême [6]. La acestea se adăugau: conţinutul de ulei volatil în frunze şi separarea unei fracţiuni parafinice prin răcire. Cele două serii de constante avînd valori apropiate, se face remarcată numai diferenţa între indicii de rotire a luminii polarizate: proba Miltitz inactivă, proba Barrême —17°C.

Extinzînd aceste cercetări, în scopul completării cunoştinţelor despre uleiul volatil din frunze de nuc, s-au studiat pe material de provenienţă românească următoarele aspecte: variaţiile cantitative ale uleiului volatil în foliole de-a lungul unei perioade de vegetaţie, variaţiile cantitative în funcţie de tip şi variaţiile cantitative în aceeaşi clonă [2] şi s-au identificat cîteva componente: limonen, 1, 8-cineol, α-pinen, β-pinen şi juglonă (5-hidroxi 1, 4-naftochinona) prin interpretarea spectrului în infraroşu al uleiului volatil [3] şi prin metode cromatografice [4].

Lucrarea de faţă este continuarea acestor studii.

Material şi metodă

Uleiul volatil luat în studiu a fost separat din frunze de nuc, *Juglans regia* L, recoltate de la arbori din oraşul Cluj. Frunzele au fost supuse distilării cu vapori de apă, imediat după recoltare, într-un aparat de tip neo-*Clevenger*, varianta *Otto Moritz*.

Densitatea uleiului volatil a fost determinată cu picnometrul.

Componentele terpenice au fost identificate prin cromatografie în strat subţire şi în fază gazoasă.

Condiţii experimentale

Pentru cromatografia în strat subţire s-au utilizat plăci de sticlă de 250 × 50 mm, acoperite cu Kieselgel G MERCK, formula Stahl, 2,5 g suspendat în 5 ml apă bidistilată. Stratul de silicagel a fost împărţit în două benzi de lăţime egală de-a lungul plăcii. Astfel pregătite, plăcile au fost activate în etuvă la 110°C timp de 60 minute. Pe una din benzile de silicagel s-a aplicat proba de ulei volatil din frunze de nuc, a doua bandă servind aplicării substanţei de referinţă.

Atît uleiul volatil, cît şi substanţele de referinţă au fost utilizate după o prealabilă dizolvare în cloroform. S-au realizat, în toate cazurile, soluţii 0,1 : 10 v/v. Din aceste soluţii s-au aplicat pe linia de start cîte 0,05 ml pentru substanţele de referinţă şi 0,10 ml pentru uleiul volatil.

Ca fază mobilă s-a folosit un amestec de toluen cu acetat de etil 4 : 1 v/v, la temperatura de 22 ± 1°C, fără saturarea baculului. Distanţa de migrare de 200 mm a fost parcursă în timp de 60 minute.

Înainte de identificare, plăcile cromatografice au fost lăsate în poziția orizontală, la temperatura mediului ambiant, pînă la evaporarea completă a fazei mobile.

Identificarea s-a făcut după pulverizare cu soluție de vanilină 2% în acid sulfuric concentrat [1], urmată de încălzire timp de 8 min. la 100°C.

Cromatograma în fază gazoasă a fost realizată cu un aparat CARLO ERBA de tipul GD — ACI, în următoarele condiții experimentale: lungimea coloanei 2 × 2 m, diametrul interior al coloanelor 4/2 mm, faza staționară 5% silicon SE-30 pe chromosorb W 60—80 mesh, gazul purtător azot, debitul gazului purtător 25 ml/min, presiunea gazului purtător 3 kg/cm², temperatura coloanei 90—170°C cu programare de 11°/min., temperatura evaporatorului 260°C, temperatura detectorului 220°C, cantitatea de ulei volatil injectat 0,08 µl, viteza de înregistrare 10 mm pe min, atenuarea $10^2 : 16$.

Ca substanțe de referință s-au utilizat: acetat de bornil SCHIMMEL-Hamburg, borneol FLUKA, linalool MACUL ROȘU-București, carvonă MILTITZ Leipzig, *p*-cimen RIEDEL DE HAËN.

Rezultate și interpretare

Uleiul volatil obținut prin antrenare cu vapori de apă din frunze proaspete de nuc recoltate de la arbori din orașul Cluj, a prezentat următoarele constante:

d_{20}^{20} = 0,88844
α_D^{20} = —5° 24'
n_D^{20} = 1,48697
indice de acidit. = 2,4
indice de ester = 8,8

ale căror valori sînt comparabile cu cele din literatură.

Culoarea uleiului, inițial slab gălbuie, se închide în decurs de un an, pînă la galben-brună.

Mirosul foarte puternic este asemănător cu mirosul frunzelor de nuc. Parfumerii afirmă că seamănă cu aromele de ceai și ambră [5].

Pe cromatograma în strat subțire s-a reușit diferențierea unui număr de 15 spoturi colorate în cenușiu, albastru, violet, galben-brun și în nuanțe intermediare (fig. 1).

S-au identificat următoarele componente:

— borneol R_f = 0,45 spot albastru-brun
— linalool R_f = 0,54 spot brun-albastru
— juglonă * R_f = 0,60 spot galben-brun
— 1,8-cineol * R_f = 0,66 spot albastru
— limonen * R_f = 0,74 spot violet
— acetat de bornil R_f = 0,81 spot cenușiu-albastru.

Componentele care la enumerare au fost însemnate cu *) au fost semnalate și în lucrările anterioare [3, 4].

Gaz-cromatograma uleiului volatil (fig. 2), pe lîngă maximele corespunzătoare substanțelor iden-

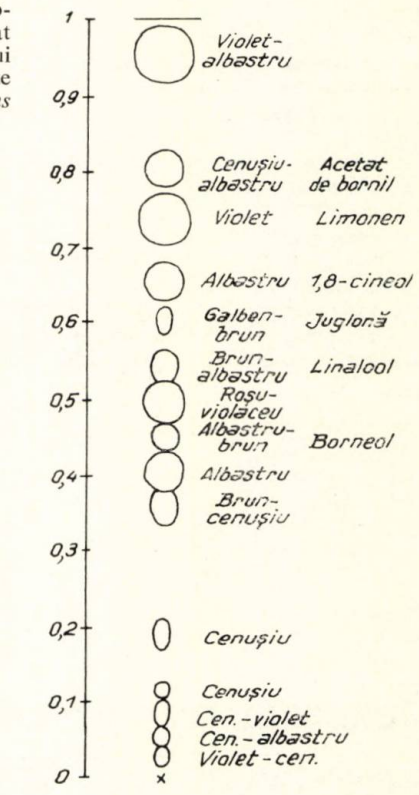


Fig. 1. Cromatograma pe strat subțire a uleiului volatil din frunze de nuc, *Juglans regia* L.

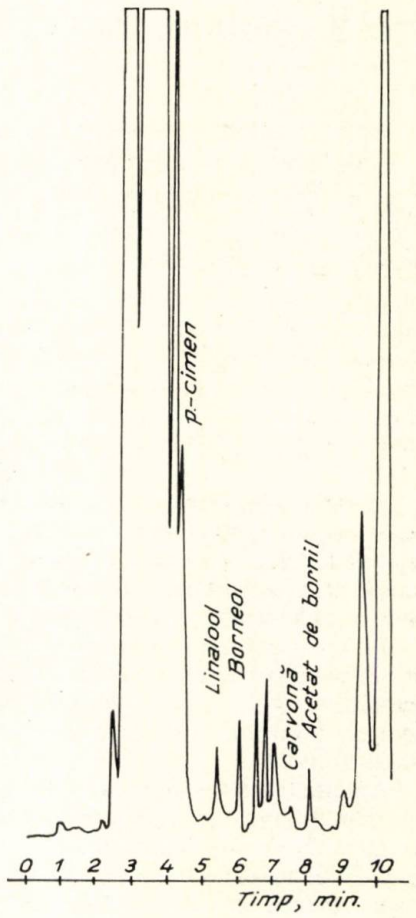


Fig. 2. Gaz-cromatograma uleiului volatil din frunze de nuc, *Juglans regia* L.

tificate anterior [4], mai înregistrează următoarele:

— *p* -cimen	timp de retenție	4'	23''
— component neidentificat	timp de retenție	5'	5''
— linalool	timp de retenție	5'	25''
— borneol	timp de retenție	6'	3''
— component neidentificat	timp de retenție	6'	30''
— component neidentificat	timp de retenție	6'	50''
— component neidentificat	timp de retenție	7'	
— carvonă	timp de retenție	7'	35''
— acetat de bornil,	timp de retenție	8'	8''

Cromatograma mai înregistrează, în continuare, încă nouă componente neidentificate.

Carvona nu a putut fi identificată în cromatograma pe strat subțire, în condițiile de lucru de mai sus, valoarea Rf fiind practic identică cu aceea a juglonei iar colorațiile derivaților lor cu 2,4-dinitrofenilhidrazina, asemănătoare. La aceasta se adaugă și proporția relativ mică, existentă în uleiul volatil.

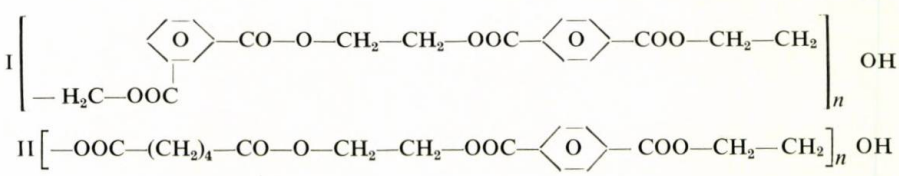
Bibliografie

1. Luckner, M. Prüfung von Drogen. Fischer Verlag. Jena, 1966.
2. Popescu, H. Clujul medical **43**, nr. 4 1970, p. 806.
3. Popescu, H. Chimie analitică **2**, nr. 1, 1972, p. 59.
4. Popescu, H., Ciupe, R. Chimia analitică **2**, nr. 2, 1972, p. 168.
5. * * * — Schimmel Ber. **49**, II, 1890.
6. * * * — Schimmel Ber. **127**, I, 1912.

Maria Oprea și Adriana Pogorevici

Determinarea gaz-cromatografică a conținutului în etilenglicol, dimetiltereftalat, dimetilizoftalat și dimetiladipat din copolimerii polietilentereftalat izoftalat și polietilentereftalat adipat

Pentru obținerea fibrelor cu o contracție mărită și o capacitate tinctorială îmbunătățită se folosesc copolimerii etilenglicolului dimetiltereftalatului-dimetilizoftalatului (I) și etilenglicoluluidimetiltereftalatului-dimetiladipatului (II).



Proprietățile acestor fibre depind foarte mult de raportul dimetiltereftalat-dimetilizoftalat și dimetiltereftalat- dimetiladipat din copolimerul respectiv. Reiese clar necesitatea determinării acestor raporturi pentru caracterizarea copolimerului obținut.

În literatură s-a arătat că folosirea metodei de titrare potențiometrică a acidului tereftalic în prezența acidului izoftalic [1] nu dă rezultate satisfăcătoare pentru caracterizarea copolimerului polietilentereftalat-izoftalat.

Analiza amestecului de etilenglicol, dimetiltereftalat și dimetilizoftalat prin metoda cromatografiei de gaze [2] demonstrează extrema utilitate a acestei tehnici pentru determinarea compoziției acestui copolimer. Pentru aceasta, se supune copolimerul unui proces de metanoliză care duce la fragmentarea acestuia în componentele de bază: etilenglicol, dimetiltereftalat și dimetilizoftalat. Totuși, metoda de analiză gaz-cromatografică propusă de Pantaeva și colab. [2] pentru rezolvarea acestui amestec nu este rapidă. Folosind o coloană cromatografică cu o lungime de 2 m, ce conține ca umplutură 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexacis -2-cianetoxi-hexan depus de Chromosorb W 0,18—0,23 mm, o temperatură în termostat de 155°C și un debit al gazului purtător de 70 ml/min analiza durează aproximativ 50 min.

În lucrarea de față se prezintă o nouă metodă de analiză prin tehnica cromatografiei de gaze a amestecurilor de etilen-glicol, dimetiltereftalat, dimetilizoftalat și etilenglicol, dimetiltereftalat, dimetiladipat. Folosind ca fază staționară un compus cunoscut sub denumirea comercială a firmei Perkin — Elmer ca LAC-2R-446 și care este de fapt un produs de reticulare al dietilenglicol-adipatului cu pentaeritrolul, metoda permite analiza amestecurilor menționate într-un timp mult mai scurt (aproximativ 20 min.).

Partea experimentală

Aparatura: S-a lucrat cu un cromatograf de gaze Perkin-Elmer model 900, cu detector de ionizare în flacără.

Înregistrarea picurilor de eluţie cromatografice s-a făcut cu un înregistrator Hitachi-Perkin-Elmer model 159 (0—2,5 mV), la o viteză de deplasare a hîrtiei de 1 cm/min.

Pentru introducerea probelor s-a folosit o microsiringă Hamilton de 10μl, cantitatea de probă introdusă fiind de 1μl.

Coloana cromatografică: Coloana cromatografică a fost confecţionată din oţel inoxidabil, avînd o lungime de 2 m şi un diametru interior de 2 mm.

Pentru prepararea umpluturii coloanei cromatografice, faza staţionară s-a cîntărit pe o sticlă de ceas la balanţa analitică şi a fost reluată apoi cantitativ cu acetonă p.a.şi depusă în proporţie de 15% pe Chromosorb W 0,11—0,18 mm. Evaporarea acetonei s-a efectuat prin agitarea continuă a amestecului la temperatura camerei.

Coloana cromatografică a fost umplută prin tasare şi condiţionată în curent de gaz purtător la temperatura de 180°C, timp de 24 de ore.

Substanţele utilizate ca etaloane au fost de puritate analitică: etilenglicol (Austranal), dimetiltereftalat (Serva), dimetilizoftalat şi dimetiladipat (Morflex).

Rezultate şi discuţii

În tabelele 1 şi 2 se dau valorile timpurilor de reţinere în secunde ale reţinerilor relative şi ale factorilor relativi de răspuns pentru compuşii celor două amestecuri de analizat (etilenglicol, dimetiltereftalat, dimetilizoftalat şi etilenglicol, dimetiltereftalat, dimetiladipat).

În tabela 1 reţinerile relative au fost calculate faţă de dimetiltereftalat, iar în tabela 2 faţă de dimetiladipat. Factorii relativi de răspuns s-au calculat pe baza procentului egal în greutate.

În figurile 1 şi 2 se dau cromatogramele obţinute în cazul separării amestecurilor de etilenglicol, dimetiltereftalat, dimetilizoftalat şi etilenglicol, dimetiladipat, dimetiltereftalat. În ambele cazuri, condiţiile de lucru au fost următoarele: coloană cromatografică confecţionată din oţel inoxidabil cu lungime de 2 m şi diametrul interior 2 mm; umplutura coloanei compusă din LAC-2R-446 (Perkin-Elmer), depusă în proporţie de 15% pe Chromosorb W 60—80 mesh (Carlo-Erba); temperatura în termostat 170°C; temperatura la blocul de injectare a probei 360°C; temperatura la detector 180°C; debitul gazului purtător (azot) 52 ml/min cantitatea de probă introdusă 1μl.

După cum se poate vedea din cromatograme, separarea acestor amestecuri în condiţiile enunţate are loc într-un timp de aproximativ 20 min.

În continuare, s-a efectuat un studiu cantitativ asupra a două amestecuri sintetice: amestecul 1 format din etilenglicol, dimetiltereftalat şi dimetilizoftalat şi amestecul 2 format din etilenglicol, dimetiladipat, dimetiltereftalat. Determinările cantitative s-au efectuat prin metoda normării interne.

În tabelele 3 şi 4 se prezintă rezultatele a cinci determinări pentru fiecare amestec.

Pentru caracterizarea preciziei şi exactităţii metodei de analiză, s-a calculat deviaţia standard s şi variabila

Tabela 1

Componentul	Timp de reţinere, t_r, s	Reţinerea relativă, r	Factorul relativ de răspuns, f
Etilenglicol	115	0,09	0,1708
Dimetiltereftalat	1042	1,00	1,0000
Dimetilizoftalat	1155	1,11	0,9227

Tabela 2

Componentul	Timp de reţinere, t_r, s	Reţinerea relativă, r	Factorul relativ de răspuns, f
Etilenglicol	115	0,45	0,1708
Dimetiladipat	234	1,00	0,7875
Dimetiltereftalat	1042	4,76	1,0000

t din distribuţia Student. Aceste valori s-au obţinut folosind cunoscutele ecuaţii:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{5} (\bar{X} - X_i)^2}{n - 1}} \quad ; \quad t = \frac{A - \bar{X}}{S_{\bar{X}}}$$

unde S_X este eroarea medie pătratică a mediei de selecţie, ($s_{\bar{X}} = s / \sqrt{n}$), n este numărul de determinări,

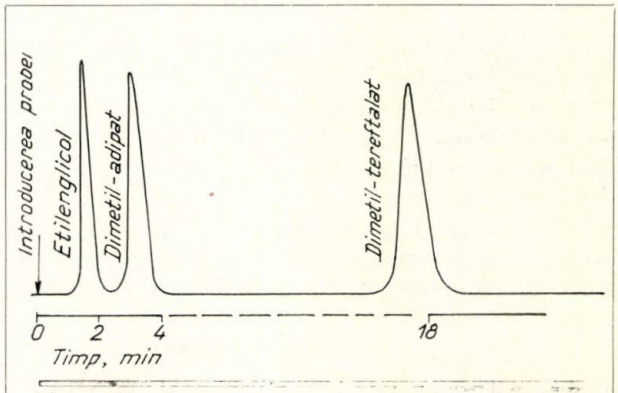


Fig. 1 Cromatograma amestecului de etilenglicol, dimetiltereftalat şi dimetilizoftalat

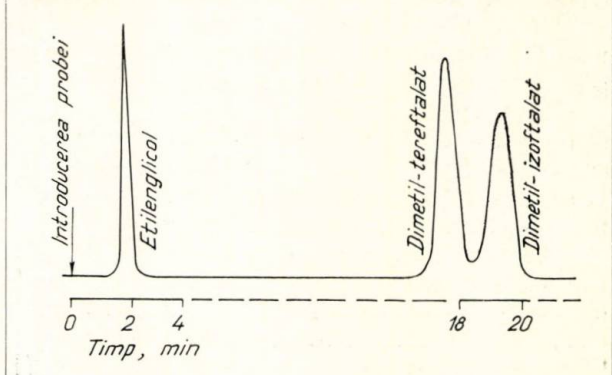


Fig. 2 Cromatograma amestecului de etilenglicol, dimetiladipat, dimetiltereftalat

Tabela 3

Componentul	Determinarea nr.:				
	1(g%)	2(g%)	3(g%)	4(g%)	5(g%)
Etilenglicol	45,08	45,11	45,11	45,09	45,14
Dimetiltereftalat	39,80	39,81	39,76	39,80	39,76
Dimetilizoftalat	15,12	15,08	15,12	15,11	15,10

Tabela 4

Componentul	Determinarea nr.:				
	1(g%)	2(g%)	3(g%)	4(g%)	5(g%)
Etilenglicol	44,81	44,81	44,79	44,77	44,82
Dimetiladipat	15,23	15,28	15,27	15,24	15,25
Dimetiltereftalat	39,96	39,91	39,94	39,99	39,93

Tabela 5

Componentul	Luat (g%) A	Găsit (g%) $X(n = 5)$	Deviația standard		t
			relativă $\pm s(\%)$	absolută $\pm s$	
Etilenglicol	45,10	45,11	0,08	0,0343	0,66
Dimetiltereftalat	39,77	39,78	0,06	0,0250	0,90
Dimetilizoftalat	15,13	15,11	0,11	0,0173	2,60

Tabela 6

Componentul	Luat (g%) A	Găsit (g%) X (n = 5)	Deviația standard		t
			relativă $\pm s(\%)$	absolută $\pm s$	
Etilenglicol	44,79	44,80	0,04	0,0166	1,37
Dimetiladipat	15,26	15,25	0,16	0,0245	0,92
Dimetiltereftalat	39,95	39,94	0,08	0,0312	0,72

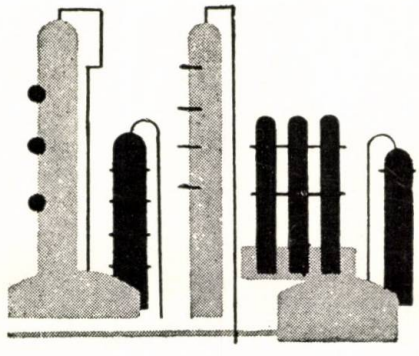
$\overline{X}$ este media aritmetică a determinărilor. Rezultatele sînt date în tabelele 5 și 6.

Pentru o probabilitate de 95% și pentru $k = n - 1 = 4$, din tabelă se găsește $t_{95\%} = 2,78$. Faptul că $t^{95\%}$ este mai mic decît $t_{95\%}$ indică lipsa unei erori sistematice în analiză.

În concluzie, se propune o nouă metodă de analiză gaz-cromatografică a conținutului de etilenglicol, dimetiltereftalat, dimetilizoftalat și etilenglicol, dimetiladipat, dimetiltereftalat din copolimerii polietilen-tereftalatizoftalat și polietilentereftalatadipat. Metoda propusă se caracterizează prin rapiditate, precizie și exactitate.

Bibliografie

1. Kreşkov, A. P., Bîkova, L. N., Kazarian, N. A., Cislotnoe osnovnoe titrovanie v nevodnîh rastvorah Izd. „Himia 1967", p. 123.
2. Pantaeva, V. M., Poliakova, T. A., Kvaşa, N. M., Simakina, N. V., Sokolova, S. P. Himiceschie volocna **1**, 1972, p. 20.



M. Fătu

Metodă volumetrică rapidă de dozare a ionului azotic (NO_3^-)

Determinarea ionului azotic a reprezentat întotdeauna o dificultate greu de depăşit pentru chimistul analist. Prezenţa lui foarte mare în multe domenii ale industriei impune găsirea unor metode rapide şi precise de analiză, în vederea stabilirii conţinutului în diferite faze ale proceselor tehnologice.

Întîlnit în procesele de fabricare a îngrăşămintelor, în diferite produse alimentare, medicamente, reactivi chimici şi tehnici, în cursul proceselor de separare a metalelor în băile galvanice, a proceselor de tratare a suprafeţelor metalice în băile de decapare, pasivizare şi fosfatare etc. ionul azotic apare prezent în foarte multe domenii de activitate.

În general, metodele chimice de analiză a ionului azotic se bazează pe proprietatea acestuia de a forma compuşi mai mult sau mai puţin selectivi cu diferiţi reactivi organici. În felul acesta, poate fi determinat prin metode gravimetrice şi spectrofotometrice.

Dintre metodele gravimetrice se pot menţiona precipitarea cu nitron — $C_{20}H_{16}N_4$ [1] sau diclor hexilftalatul în care, Br, I, NO_2, CrO_42 — interferă sau prin formarea de coloranţi cu posibilităţi de determinare spectrofotometrică, ca de exemplu: clorhidrat de brucină [2], cu acidul fenol disulfonic [3], cu acidul cromotropic [4], difenilamina [5], acidul pirogalol sulfonic şi cetona după Michler [6] etc.

Se cunosc de asemenea, metode redox, prin reducerea ionului NO_3^- la ionul NO_2^- [7] sau la NH_3 şi determinarea ulterioară a acestora [8].

Toate aceste metode necesită consum mare de reactivi costisitori şi de cele mai multe ori greu de procurat [7]. Dacă se fac referiri în general la metodele bazate pe caracterul oxidant al acestuia, apare riscul unei nesiguranţe în stoichiometria reacţiilor, datorită posibilităţilor multiple şi variate de a reacţiona, în funcţie de condiţiile de lucru create.

Autorul bazîndu-se pe această ultimă proprietate, (puternic oxidant în mediu acid) a intuit o metodă rapidă şi în acelaşi timp deloc costisitoare, avînd la bază următoarea reacţie [9]:

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ = 3Fe^{3+} + NO + H_2O$$

Excluzînd o prezentare a condiţiilor în care decurge în mod stoichiometric această reacţie, autorul subliniază că, după mai multe probe şi încercări pe soluţii cunoscute cu azotat de sodiu c.p., a obţinut rezultate foarte bune, cu posibilităţi de extindere mari, pentru orice mediu.

Metoda este în prezent utilizată cu rezultate foarte bune la determinarea ionului azotic şi compuşilor acestuia din concentratele şi băile de fosfatare, băile galvanice etc., în care acesta apare în cantităţi apreciabile.

Reactivii

Acid sulfuric ($d=1,84$); acid oxilic soluţie 0,1N, fixanal; sare Mohr, soluţie 0,1N. (194 g sare Mohr se dizolvă în 1000 ml apă, se adaugă cu atenţie 500 ml acid sulfuric concentrat, menţinînd vasul la rece, cu agitarea continuă a soluţiei. Se completează apoi cu apă distilată rece la balon cotat de 5 l).

Permanganat de potasiu, soluţie 0,1N · (15,8 g $KMnO_4$ se dizolvă în circa 2000 ml apă într-un pahar de 3 l; soluţie pentru dizolvarea completă a permanganatului de potasiu se fierbe 15 min, se răceşte şi se trece într-un balon cotat de 5 l care se completează cu apă distilată la semn).

Modul de lucru

10 ml din soluţia al cărui conţinut de NO_3^- să nu fie mai mic de 5 mg, se pun într-un vas conic Erlmaeyer de 500 ml. Se adaugă 50 ml de soluţie sare Mohr 0,1N. La rece, cu atenţie, se adaugă apoi 25 ml acid sulfuric (d = 1,84). Se fierbe soluţia 15 min pentru reducerea completă a ionului azotic de către ionul feros, se răceşte şi se titrează excesul de sare Mohr cu soluţie de permanganat de potasiu 0,1N pînă la roz persistent. În paralel se face o verificare a factorului soluţiei de sulfat feros 0,1N · 10ml soluţie sulfat feros se diluează la 100 ml cu apă distilată şi se titrează cu soluţia de permanganat de potasiu 0,1N, al cărei factor a fost stabilit cu fixanal de acid oxalic 0,1N după cum urmează:

La 10 cm^3 soluţie de acid oxalic 0,1N (preparat din fixanal) se adaugă 15 ml soluţie acid sulfuric (1+3) şi 100 ml apă distilată şi se încălzeşte la 80°C. Se titrează soluţia fierbinte cu permanganat de potasiu 0,1N pînă la roz persistent.

Calcul

Conţinutul de NO_3^- se calculează cu ajutorul formulei:

$$g\ NO_3^- = \frac{V \times 2,06}{1000} = V \cdot 0,00206$$

unde:

V — reprezintă diferenţa dintre volumul soluţiei de sulfat feros 0,1N (sare Mohr) adăugată iniţial şi cantitatea de soluţie de permanganat de potasiu 0,1N, folosită la titrare.

2,06 — reprezintă mg NO_3^- corespunzător la 1 ml sulfat feros 0,1N

Formula de mai sus este dată în condiţiile în care au fost utilizate soluţii normale de sulfat feros 0,1N

Tabela 1

Nr. probei	Soluția 1		Soluția 2					Soluția 3		
	V ml	NO_3^- mg	V ml	NO_3^- mg	V ml	v ml	NO_3^- mg	V ml	v ml	NO_3^- mg
			fără Fe (II)		cu Fe (II)					
1.	23,70	48,8	28,80	59,3	31,0	2,10	59,5	25,00	0,90	49,6
2.	23,80	49,0	28,90	59,50	30,8	2,00	59,3	25,10	0,95	49,8
3.	23,75	48,9	28,90	59,5	30,9	2,05	59,5	25,05	0,95	49,6
4.	23,70	48,8	28,90	59,5	30,8	2,00	59,4	25,05	1,00	49,5
5.	23,90	49,2	28,85	59,4	30,9	2,05	59,5	24,95	0,85	49,6
6.	23,85	49,1	28,80	59,3	31,1	2,15	59,6	25,00	0,85	49,8
7.	23,70	48,8	28,85	59,4	31,0	2,00	59,7	25,05	0,90	49,8
8.	23,70	48,8	28,90	59,5	30,9	2,15	59,3	25,00	0,90	49,6
9.	23,90	49,2	28,90	59,5	31,0	2,05	59,6	25,05	0,95	49,6
10.	23,85	49,1	28,80	59,3	31,0	2,05	59,6	25,00	0,90	49,6

(sare Mohr) și permanganat de potasiu 0,1N. În rest, calculele fiind simple, s-a considerat că nu necesită a fi menționate.

Rezultatele experimentale

S-au analizat, conform modului de lucru descris, mai multe soluții:

1. Soluția preparată din $NaNO_3$ c.p.: 50 g/l NO_3^-;
2. Soluție preparată din $Zn(NO_3) \cdot 6H_2O$ c.p.; 60 g/l NO_3^-, la care s-au adăugat toți componenții băilor de fosfatare. Exemplu: fosfat primar de zinc, sulfat de mangal, sulfat de zinc etc.
3. Soluții din băile de fosfatare a materialelor feroase pe bază de azotat și fosfat de zinc.

La soluția 2 s-a adăugat în mod intenționat și sulfat feros, pentru a realiza exact condițiile băilor de fosfatare. În acest caz, se titrează mai întîi Fe^{2+} cu permanganat de potasiu 0,1N pe o probă separată.

În calcul, se va ține cont și de acest lucru, scăzînd din volumul V cantitatea echivalentă de soluție de sulfat feros ce corespunde cantității de permanganat de potasiu 0,1N, folosită la titrarea Fe^{2+}, adăugat în mod intenționat.

Formula de calcul va fi următoarea:

$$G \cdot NO_3^- = 0{,}00206\,(V - v \cdot r)$$

De unde:

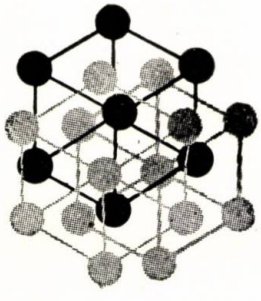
V — reprezintă volumul de soluție de permanganat de potasiu exact 0,1N folosit la titrarea Fe^{2+} prezent inițial în soluție;

r — reprezintă raportul dintre volumul de soluție luat pentru titrarea Fe^{2+} existent inițial și volumul de soluție luat pentru analiză.

Probele au fost efectuate pe soluții diluate în felul următor: 50 ml din fiecare soluție s-au diluat la balon cotat de 500 ml din care s-a luat cîte o alicotă de 10 ml pentru fiecare titrare în parte, obținîndu-se rezultatele prezentate în tabela 1.

Bibliografie

1. Ging, N. S., Sturtewant, I. N. I., An. Chem. Soc. **76**, 1954 p. 2087.
2. Fiske, O. H., Subbavrow, Y., J. Biol. chem. **66**, 1925, p. 375.
3. Griswold, B. L. ș.a. Anal. chem., **23**, 1951, p. 192.
4. Lewry, O. G., Lopez, J. A., J. Biol. Chem. **162**, 1946, p. 421.
5. Burton, J., Riley, D., J. P. Mikrochim, Acta, 1956, p. 1350.
6. Alben, R. J. L., Biochem, J., **34**, 1949, p. 858.
7. Berenblum, A. Chain, E., Biochem, 3. **32**, 1938, p. 295.
8. Quinlan, K. P., Dl. Sesa, M. A. Anal. Chem., **27**, 1955, p. 1626.
9. Charlot, Caston, Les methodes de la chimie analitique Analise cantitative minerale. Ed. 4, 1961, p. 810.



Gh. Balica şi A. Vărzaru

Noi aplicaţii analitice a unor derivaţi ai 8-hidroxichinolinei (Oxinei).

III. Contribuţii la identificarea sulfatiazolului prin cromatografia pe hîrtie

Sulfatiazolul este o sulfamidă heterociclică folosită frecvent în medicină.

În cursul sterilizării şi depozitării se descompune parţial, motiv care face necesară identificarea sulfatiazolului în prezenţa impurităţilor provenite prin degradare.

În acest scop, literatura de specialitate recomandă, în special, metode prin cromatografie pe hîrtie [1] sau în strat subţire [2]. Metodele cromatografice au la bază diverse reacţii de culoare. Unele dintre metode se bazează pe reacţia de diazotare a sulfatiazolului şi cuplarea sării de diazoniu cu β-naftol [3—7], N-etil α-naftol amină [8] dimetil α-naftilamină [9] etc. Alte metode cromatografice folosesc reacţia de culoare cu *p*-dimetilamino-benzaldehidă cu formare de baze Schiff [10—12].

Cu toate acestea, literatura nu este bogată în indicaţii cu privire la identificarea şi dozarea sulfatiazolului, fapt ce a constituit o primă premiză pentru abordarea altor metode noi de identificare a sulfatiazolului. O a doua premiză a fost aceea că β-naftolul utilizat de unii cercetători este puţin stabil în timp, iar alţi produşi sînt greu accesibili şi toxici etc.

Avînd în vedere unele cercetări anterioare de identificare prin cromatografie a unor produşi cu activitate biologică, folosind derivaţi ai oxinei [13], precum şi identificarea prin cromatografie pe hîrtie a azotiţilor din ape [14], autorii şi-au propus să utilizeze derivaţii oxinei şi la identificarea sulfatiazolului.

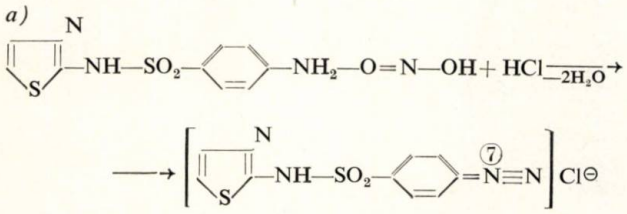
Separarea cromatografică a sulfatiazolului s-a efectuat pe hîrtie Whatman Nr. 2, folosind ca developanţi următoarele amestecuri:

a) Bu-Py- NH_3 25%	(40-20-40)
b) Bu-Ac. acetic-H_2O	(50-10-40)

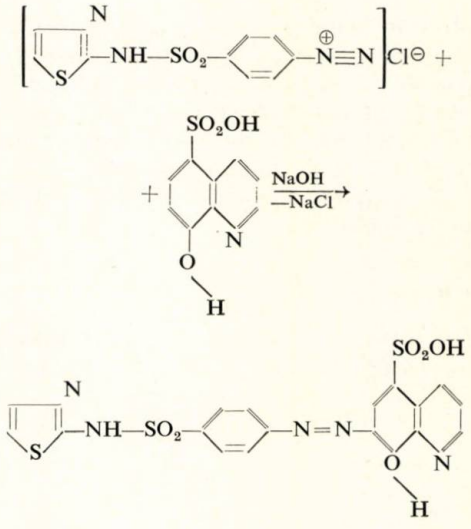
Sulfatiazolul separat prin cele două variante, a fost identificat prin tratare cu o soluţie de azotit de sodiu şi acid clorhidric, cînd se formează sarea de diazoniu corespunzătoare, care prin cuplare ulterioară cu acid 8-hidroxichinolin în soluţie alcalină formează pete colorate în roşu aprins de azocoloranţi ai oxinei sulfonate.

Reacţiile chimice care au loc sînt următoarele:

a)



b)



Reactivi necesari:

1. Alcool *n*-butilic pentru cromatografie;
2. Piridină p.a.;
3. Amoniac soluţie 25%;
4. Acid acetic glacial pentru cromatografie;
5. Soluţie de acid clorhidric 5%;
6. Soluţie de azotit de sodiu 0,5% proaspăt preparată;
7. Soluţie 0,5% acid 8-hidroxichinolin 5-sulfonic în hidroxid de sodiu sau potasiu 5%;
8. Soluţie alcoolică de sulfatiazol 0,002 M.

Partea experimentală

Cromatografia s-a efectuat în vase de cromatografie originale tip Chropa — varianta descendentă.

Din hîrtie Whatman Nr. 2 s-au tăiat benzi de 30 × 6 cm pe care s-au aplicat cu ajutorul unei micropipete volume de 0,02—0,04 ml din soluţia de sulfatiazol 0,002 M.

Benzile s-au uscat la etuvă la 50—70°C timp de 5 min, apoi s-au developat cu amestecurile de solvenţi menţionate timp de 6 ore după prima variantă şi 5,5 ore după varianta a doua.

Saturarea atmosferei după varianta „a" s-a efectuat cu acelaşi amestec de solvenţi. Pentru varianta „b" saturarea atmosferei s-a efectuat cu stratul inferior al amestecului de solvenţi, iar stratul superior s-a folosit ca developant. Benzile s-au scos, s-au uscat la aer, apoi 2—3 min la etuvă la 50—60°C. În continuare s-au fixat pe o baghetă de sticlă cu

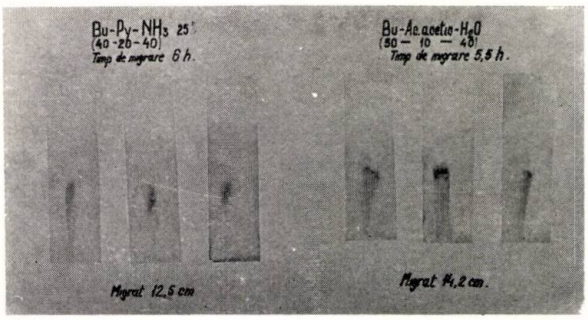


Fig. 1. Planşa cu cromatograme. Sulfatiazol farmaceutic.

ajutorul unor cleme şi s-au supus următorului tratament: s-au pulverizat cu o soluţie de acid clorhidric 5%, apoi cu o soluţie de azotit de sodiu 0,5% cînd apar pete de culoare slab gălbuie; în final s-au pulverizat cu soluţie alcalină de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic; apar pete de culoare roşu-aprins.

Cromatogramele după cele două variante sînt ilustrate în figura 1.

Concluzii

1. S-a instituit o nouă reacţie de culoare pentru identificarea prin cromatografie pe hîrtie a sulfatiazolului, prin folosirea acidului 8-hidroxichinolin-5-sulfonic.

2. Valorile *Rf* după cele două variante au fost:

$Rf = 0{,}56$ — varianta „a"

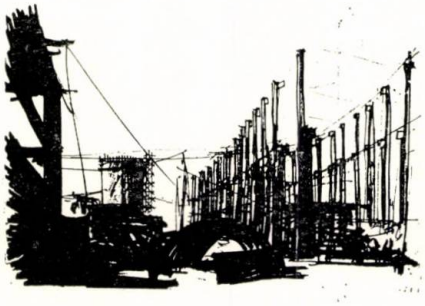
$Rf = 0{,}64$ — varianta „b"

3. Prin utilizarea acidului 8-hidroxichinolin-5-sulfonic se pot identifica prin cromatografie pe hîrtie 5 μg/ml sulfatiazol.

4. Soluţia alcalină de acid 8-hidroxichinolin-5-sulfonic este stabilit în timp.

Bibliografie

1. Hais, I. M. şi Macek, K. „Cromatografia pe hîrtie", Ed. tehnică — Bucureşti 1960, p. 612—615.
2. Bican, T., Fister, şi Kojganovec, V. „J. Chromatog" **16**, 1964, p. 503.
3. * * * „Farmacopeea Română" — Ediţia a VIII-a Ed. medicală — Bucureşti 1965, p. 676.
4. Wankmüller, A.: „Naturwissenschaften", **39**, 1952, p. 302.
5. Wagner, G. „Arch. Pharm.", **285**, 1952, p. 409.
6. Paweleczyk, E. şi Plotkowiakowa, Z. „Pozn. Tow. Przyj. Nank, Prace Komisji Farm". Pharmacopocial Commision Works, 1963, p. 1—79.
7. Paweleczyk, E. şi Plotkowiakowa, Z. „Chem. Anal." 1964, p. 9—1109.
8. Ekman, B. „Acta Chem. Scand", 1948, p. 2—383.
9. Stoel, A. E. „Nature" 1951, p. 168—877.
10. Morris, C.J.O. „J. Biochem 1941, p. 35—952.
11. San, G. L., Ultee, A. J. „Nature" 1952, p. 169—586.
12. Fiebig, A., Felezak, J. Janicki, S. şi Starostka, K. Acta Polon Pharm. **XXVIII**, nr. 1, 1971, p. 19—22.
13. Balica, Gh. şi Ştefan, Il. Rev. Chim. **24**, nr. 5, J973, p. 390.
14. Balica, Gh., Vărzaru, A. şi Comănescu, C. Rev. Chim. **24**, nr. 12, 1973, p. 1001.



PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Noi poliimide cu fluor

2. Procedeul „Transcat" poate rezolva problema deşeurilor de hidrocarburi clorurate

3. Hidroborarea — etapă principală în sinteză a prostaglandinei

4. O nouă sinteză a unei gene

5. Procedeu polonez îmbunătăţit de fabricare a acidului adipic.

6. Celule bipolare de electroliză

7. Scurte ştiri

1. *În Anglia s-au obţinut poliimide conţinînd fluor cu proprietăţi adezive foarte bune pentru îmbinările metal-metal. Aceşti polimeri noi îşi păstrează proprietăţile adezive şi în condiţii de temperaturi înalte şi solicitări mecanice mari. Totodată, au o stabilitate excelentă în timp şi rezistă expunerii la umidităţi ridicate, fără să se degradeze sau să-şi piardă activitatea.*

Întrebuinţarea lor cea mai probabilă, dacă testele efectuate actualmente vor da rezultate care să corespundă standardelor în vigoare, va fi în construcţia de piese de avion, îndeosebi pentru cele aflate în apropierea motoarelor şi expuse la solicitări mari. Avantajele acestor noi adezivi constau în simplificarea fabricării pieselor de avion prin înlocuirea îmbinărilor nituite sau bulonate şi în reducerea greutăţii pieselor, obiectiv principal al constructorilor de avioane.

Folosirea poliimidelor ca adezivi nu este o noutate, în SUA şi Franţa făcîndu-se o serie de experienţe aflate în diferite stadii, în această direcţie. Dar poliimidele convenţionale au cîteva dezavantaje inerente, ca sensibilitatea la umiditate şi friabilitatea, ce pot duce la distrugerea îmbinării.

Noii polimeri posedă punţi fluoroalchilice ce asigură o flexibilitate internă a lanţurilor polimerice, reducîndu-se prin aceasta temperatura de tranziţie vitroasă, astfel încît curg mai uşor şi umezesc suprafeţele de îmbinat. Această „capacitate de umectare" determină, de fapt, în mare măsură, succesul potenţial al unui adeziv.

Etapele de obţinere a poliimidelor implică întîi cuplarea unei dianhidride de acid dicarboxilic cu o diamină la acid poliamic turnarea produsului în film, urmată de ciclizarea internă la poliimida corespunzătoare conform schemei de mai jos.

Unul din avantajele acestui sistem constă în efectuarea acestor etape înaintea operaţiei de lipire, astfel încît nu există riscul formării de pori în timpul ciclizării interne la poliimidă. Prin încălzirea sub presiune a filmului de polimer, acesta se reticulează prin grupele libere de la capetele lanţurilor polimerice, obţinîndu-se o structură moleculară monolitică. Nu a fost încă determinată natura precisă a grupelor reticulizante.

Fundamental pentru obţinerea acestor polimeri a fost descoperirea cu cîţiva ani în urmă a reacţiilor dintre iodurile fluoroalchilice şi derivaţii aromatici ioduraţi, în prezenţa pulberii de cupru, rezultînd derivaţi aromatici substituiţi cu grupe fluoroalchilice. Reacţia decurge uşor şi cu randamente bune, deschizînd calea sintetizării unor diferiţi derivaţi aromatici şi heterociclici fluoroalchil-substituiţi.

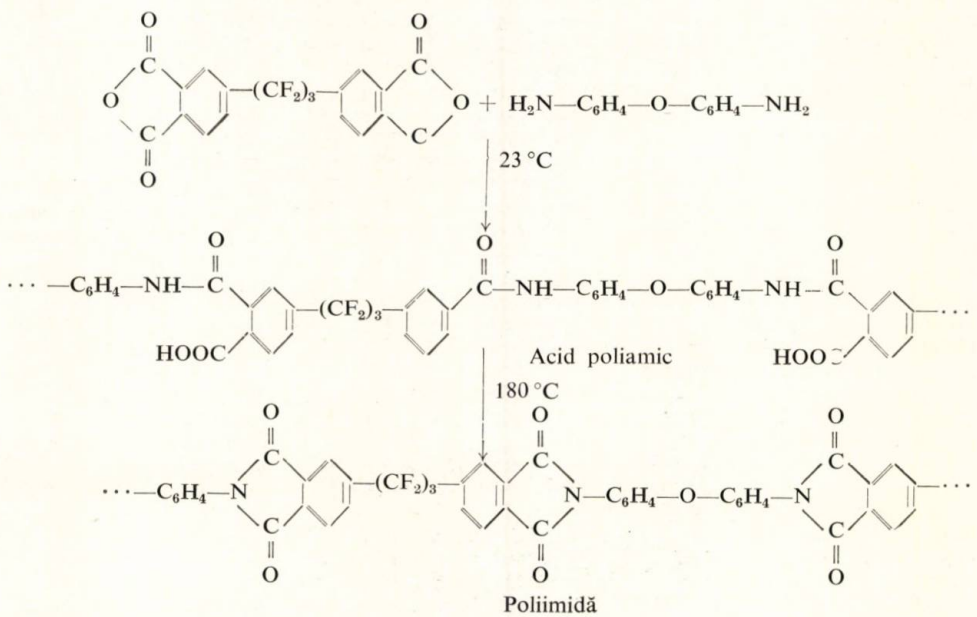
Au fost preparate o serie de poliimide cu puntea fluoroalchilică în diferite poziţii: în dianhidridă, în diamină şi în dianhidridă şi diamină.

Tipică este reacţia dintre 1,3-bis (3,4-dicarboxifenil) -hexafluoropropandianhidrică şi di-(4-aminofenil)eter, la temperatura camerei, într-un solvent aprotic, ca N, N-dimetilacetamida. După terminarea reacţiei, soluţia este turnată pe o suprafaţă plană, curată sau chiar pulverizată într-un film cu o grosime de circa 0,4 mm şi se încălzeşte la 80 °C într-un curent de azot, pentru îndepărtarea solventului. Încălzind filmul rezultat la circa. 180 °C, pe rame metalice, acidul poliamic se transformă în poliimida corespunzătoare.

Pentru a îmbina suprafeţe metalice, se introduce o bucată de film poliimidic, obţinut din componente cu grupe reticulizante asemănătoare, între suprafeţele respective şi se întăreşte prin menţinere timp de 17 ore la 360 °C şi 13,6 at. Îmbinările astfel obţinute nu se modifică, dacă se menţin timp de cîteva mii de ore la o umiditate de 95%.

Părţile metalice îmbinate pot rezista la tensiuni de forfecare de 352 kgf/cm² şi mai mult la teste efectuate la temperaturi de 300 °C, după ce au fost încălzite mai mult de 3000 de ore. Fără o astfel de solicitare termică intensă, tensiunea de forfecare la care pot rezista este de 845 kgf/cm².

2. *La congresul ACHEMA 1973, firma Lummus (SUA) a expus aplicarea procedeului „Transcat" de producere a hidrocarburilor clorurate la transformarea deşeurilor de hidrocarburi clorurate şi a*



altor produşi secundari de la clorurări în hidrocarburi clorurate valorificabile.

Deşi scopul principal al procedeului „Transcat" este producerea de clorură de vinil monomer (CVM), s-au făcut încercări de laborator pentru producerea tricloretilenei, percloretilenei, clorurii de metil, clorurii de metilen, cloroformului şi tetraclorurii de carbon.

Aceasta nu afectează scopul principal, al procedeului, menţinîndu-se, totodată avantajele de bază: valorificarea totală a clorului introdus în instalaţie valorificarea produselor secundare şi lipsa unor reziduuri poluante.

Procedeul „Transcat" se bazează pe un sistem unic de reactoare, care cuprinde o circulaţie continuă de săruri anorganice topite şi anume, clorură de potasiu, clorură cuproasă şi clorură cuprică. Circuitul salin realizează o serie de funcţiuni ale procedeului, cuprinzînd cataliza reacţiilor de clorurare, oxiclorurarea şi dehidroclorurarea, chemosorbţia şi transferul oxigenului reactant şi chemosorbţia şi transferul clorului provenit de la deşeurile clorocarbonate.

În sistemul principal de reactoare, fluxul de sare anorganică circulă, prin intermediul unei pompe-mamut, printr-un reactor de oxidare şi printr-un reactor de clorurare oxiclorurare. Într-un reactor de piroliză, produsele secundare şi deşeurile sînt incinerate pentru recuperarea clorului. În reactorul de oxidare se realizează două etape ale procedeului. Fluxul de sare topită curge prin două zone cu umplutură. Zona superioară este alimentată cu clorul rezultat din reactorul de piroliză, acesta fiind legat de clorura cuproasă, care se transformă în clorură cuprică. Zona inferioară este alimentată cu aer comprimat, sarea topită oxidîndu-se la oxiclorură de cupru solubilă şi trecînd apoi în reactorul de clorurare/oxiclorurare.

În cazul producerii de tricloretilenă, reactorul de clorurare/oxiclorurare converteşte etanul, acidul clorhidric şi intermediarii clorocarbonaţi în tricloretilenă, folosind ca alimentare un curent de gaze reziduale de la o instalaţie convenţională de CVM. Clorura cuprică este redusă la clorură cuproasă, generîndu-se acid clorhidric. Acesta, împreună cu acidul clorhidric proaspăt, reacţionează cu oxiclorura de cupru din sarea topită, rezultînd clorură cuprică. Sarea topită este apoi recirculată în reactorul de oxidare. S-au făcut proiecte de instalaţii cu o capacitate de 15750 t/an de tricloretilenă/percloretilenă în raportul de 90 : 10% greut., din 15300 t/an de deşeuri de hidrocarburi clorurate provenite de la instalaţiile convenţionale de CVM.

Comparîndu-se procedeul „Transcat" cu alte procedee de prelucrare a deşeurilor de hidrocarburi clorurate, care obţin numai acid clorhidric (prin piroliză), sau acid clorhidric, tetraclorură de carbon şi percloretilenă (prin cloroliză) constată că timpul de amortizare este 4 ani faţă de 5—6 ani prevăzut pentru celelalte procedee.

Deşi recuperarea de hidrocarburi clorurate din deşeuri este o problemă destul de importantă, se prevede totuşi că întrebuinţarea de bază a procedeului „Transcat" o va constitui producerea de CVM.

3. Specialiştii de la Hoffmann-La Roche (S.U.A.) au sintetizat doi precursori ai prostaglandinei. Cheia sintezei o constituie o etapă de hidroborare asimetrică. Prin această tehnică nouă de sinteză se elimină o etapă dificilă a unor sinteze mai vechi de prostaglandină.

Ciclopentadiena, materia primă de bază în noua sinteză, se tratează întîi cu hidroxid de sodiu, iar apoi cu bromoacetat de metil în tetrahidrofuran, la —78°C. Stereospecificitatea se asigură prin hidroborare cu (+) di-3-pinanilboran. Produsul se tratează cu clorură de metilsulfonil în piridină, la 0°C şi apoi cu hidroxid de sodiu, obţinîndu-se lactona acidului 2S-hidroxi-4-ciclopenten-1R-acetic. Lactona optic activă poate fi apoi folosită ca material de plecare pentru două metode de sinteză a unor intermediari care duc ulterior la prostaglandina F2 α (metoda Corey şi metoda Fried).

Lactona sintetizată prin noua metodă are o puritate optică de 96%. Deoarece este cristalină (compusul racemic se prezintă ca o substanţă uleioasă), printr-o simplă recristalizare se poate obţine cu o puritate optică de 100%. Randamentele globale sînt de 24% în „intermediar Corey" şi 36% în „intermediar Fried".

4. A fost realizată o etapă importantă în sinteza genei artificiale, prin urmărirea funcţionării ei în celule vii. Zece zile înainte de anunţarea acestui succes ştiinţific, o echipă de cercetători sub conducerea dr. Khorana a încheiat sinteza unei gene artificiale alcătuite din 126 nucleotide, existente în bacteria „Escherichia coli". O problemă care mai trebuie rezolvată în sinteza genei o constituia sinteza semnalului de start şi de încheiere. Aceasta putea să fie o problemă minoră, dar tot atît de bine o etapă foarte dificilă. Cercetătorii sub conducerea dr. Khorana au reuşit să determine 24 nucleotide care alcătuiau semnalul de încheiere. Dar acesta nu putea fi testat pînă la sintetizarea semnalului de start. Actualmente, se fac cercetări asupra semnalului de start, a cărui lungime exactă încă nu este cunoscută.

Fragmentarea genei în unităţi structurale este un procedeu dificil. De aceea, s-a aplicat tehnica contrară, legîndu-se de fire de DNA natural fire din gena artificială şi lăsînd apoi segmentul natural necunoscut să se extindă. Apoi, s-au făcut încercări de cuplare a unor nucleotide, de un singur tip, la un moment dat, în prezenţa enzimelor corespunzătoare, pînă cînd o nucleotidă, corespunzînd nucleotidei naturale necunoscute, a fost adiţionată. Acest proces a fost repetat pentru fiecare unitate nucleotidică.

În sensul că nu s-a obţinut o genă în funcţiune, nu s-a realizat un progres de la sinteza primei gene artificiale (1970) de transfer al alaninei pe RNA din drojdie, alcătuită din 77 de unităţi structurale. Dar la această primă sinteză nu s-a putut evidenţia produsul genei artificiale, substanţa generată de genă fiind activă numai în celula de drojdie. Nu s-a putut determina natura semnalului de start şi de încheiere.

În urma recentului studiu, s-a stabilit însă o metodă de testare a genei de „E. coli", care codifică transferul tirosinei pe RNA. Totodată, în cercetare s-au folosit rezultatele experimentale ale unui grup de cercetători britanici, care au determinat şi studiat secvenţele structurale ale genei.

Dacă un virus — fag phi 80 — infectează bacteria „E. coli", gena bacteriei este preluată uşor de virus. Ea poate fi decelată în materialul ereditar al virusului, uşurînd studierea ei.

Testarea genei sintetizate se va face în continuare cu ajutorul acestui virus. În „E. coli" majoritatea genelor sînt folosite la sintetizarea proteinelor. Uneori totuşi, o anumită mutaţie într-o astfel de genă poate afecta semnalul de încheiere. Această mutaţie are loc într-o proteină nefuncţională, care este mai scurtă decît normal.

Mutaţia poate fi suprimată printr-o a doua mutaţie într-o altă genă a „E. coli". Cercetătorii britanici au constatat că această a doua mutaţie afectează o genă care transferă tirosină pe RNA, deseori numită, din această cauză, genă de suprimare transfer tirosină pe RNA. Această genă reduce semnalul de încheiere şi introduce în schimb tirosină, transformîndu-se într-o proteină de lungime normală, care are, deseori, funcţiunea nealterată.

În concluzie, pentru a testa gena artificială, ea pote fi introdusă într-un virus fag phi 80. Se infectează apoi bacteria mutantă „E. coli" cu virus, introducîndu-se gena artificială în celulă cu propriul ei material genetic. Normalizarea proteinelor din „E. coli" este evidenţiată de activitatea genei.

Se speră folosirea genei pentru studierea funcţiei acizilor nucleici. Acest studiu s-ar realiza prin schimbarea unor părţi ale genei şi urmărirea efectului acestor schimbări în „E. coli".

5. Institutul Polonez de Chimie Industrială din Varşovia a perfecţionat procedeul clasic de fabricare a acidului adipic prin oxidarea ciclohexanolului cu acid azotic, în sensul reducerii consumului de materii prime şi utilităţi.

Concomitent, a dezvoltat un procedeu nou de obţinere a acidului adipic şi a coproduşilor săi, acizii glutaric şi amberic, folosind ca materie primă subprodusii rezultaţi la fabricarea ciclohexanonei din benzen, consideraţi pînă atunci ca deşeuri.

Conform studiilor economice întocmite, aplicarea industrială a noului procedeu duce la reducerea preţului de cost al produsului finit cu circa 30%.

În momentul de faţă, acidul adipic se fabrică în cadrul Combinatului de azot de la Chorzow, la o capacitate de circa, 1.000—1 500 t/an, urmînd să crească în anul 1975 la 5 000 t şi apoi, în anul 1980, la 10 000 t/an, fiind folosit în întregime la producerea poliuretanilor. Procedeul aplicat prevede oxidarea cu acid azotic a ciclohexanolului, în timp ce procedeele moderne se bazează pe oxidarea cu acid azotic a unui amestec de ciclohexanol şi ciclohexanonă obţinut prin oxidarea cu aer a ciclohexanolului. Utilizarea acestui procedeu, care foloseşte ca materie primă ciclohexanolul, a fost determinată de fabricarea caprolactamei ce se bazează pe ciclohexanonă rezultată la oxidarea catalitică a ciclohexanului.

În acest caz, se impune separarea ciclohexanonei de ciclohexanol.

În procedeul convențional aplicat la Chorzow, ciclohexanolul este oxidat continuu cu acid azotic de 50%, la 70° C și în prezența unui catalizator pe bază de cupru — vanadiu.

O parte din apa adusă de acidul azotic este îndepărtată prin distilare, înainte de cristalizarea acidului adipic brut. Oxizii de azot formați sînt absorbiți în acidul azotic diluat, recuperat, și apoi, recirculați în proces.

Îmbunătățirile aduse acestei metode de către cercetătorii de la Institutul de chimie industrială din Varșovia, în colaborare cu Combinatul de la Chorzow, au constat, în principal, în reducerea consumului de materii prime și energie, care s-au diminuat cu 15% pentru ciclohexanol și 50%, pentru acidul azotic.

Cealaltă preocupare a institutului a constat în stabilirea unei noi metode de fabricare a acidului adipic din produsele secundare de la obținerea ciclohexanonei din benzen în instalațiile aflate în construcție la Tarnow și Pulawy.

Aceste subproduse, care constau dintr-un amestec de esteri și acizi, sînt oxidate cu acid azotic la 70° C și presiunea atmosferică.

Produsul obținut este format dintr-un amestec de acizi adipic și glutaric, alături de o serie de substanțe organice, acid azotic și apă. Ultimile două componente sînt recuperate prin distilare, acidul azotic rezultat recirculîndu-se în proces. Substanțele organice, constînd dintr-un amestec de acizi dicarboxilici, se esterifică cu metanul, iar esterii rezultați se separă prin rectificare. Acestea, după purificare, sînt hidrolizate, pentru a da acizii corespunzători de peste 99,5% puritate.

După o altă variantă, metilesterii pot fi supuși unei operații de transesterificare, cu obținerea plastifianților pentru P V C. Procedeul studiat la fază pilot urmează a fi verificat la scară semiindustrială, înainte de a fi aplicat industrial. Cantitatea de 12 000 t/an amestec de esteri și acizi, rezultată la cele două instalații de ciclohexanonă în curs de realizare la Tarnow și Pulawy, poate asigura producerea anuală a 8 000 t acizi dicarboxilici, din care 4 000 t acid adipic și 2000 t acizi glutaric și amberic.

6. *Societățile P.P.G. Industries Chemical — S.U.A. și Oranzio de Nora — Italia au dezvoltat, în comun, un nou tip de celulă de electroliză, pe care au verificat-o la scară industrială un timp mai îndelungat în instalația din cadrul complexului de la Lake Charles — Louisiana, cu o capacitate zilnică de 27 t NaOH.*

Noul electrolizor comercializat sub denumirea de Glamor V — 1144 folosește electrozi de titan, acoperiți cu un metal nobil.

Aceștia sînt cunoscuți ca anozi dimensionali stabili și sînt astfel proiectați, încît permit curentului electric să circule intern de la o celulă la alta, nu extern prin intermediul barelor de legătură.

Electrolizoarele Glamor sînt convenabile pentru instalații de capacitate mare care pot depăși 500 t/zi clor pe un singur circuit de fabricație.

Pentru o capacitate dată de 72.000 amperi, consumul de curent este de 2.575 kwh/tona de clor, față de 3.100 kwh/t clor, în cazul celulelor cu diafragmă, respectiv cu 17% mai puțin. De aici, rezultă și economii importante în prețul de cost, fapt deloc neglijabil în actuala criză de energie.

Performanțele electrolizorului Glamor V — 1144 realizate într-o instalație cu 11 celule și o putere nominală de 72.000 și 80.000 amperi sînt următoarele :

— Curentul, amperi	— 72.000	— 80.000
— Voltajul fiecărei celule, volți	— 3,60	3,75
Randament de curent %	97	97
NaOH produs, t/zi	27,3	30,3
Cl_2 produs, t/zi	24,3	27,0
H_2 produs, N m^3/zi	7.600	8.500
Energie consumată, kwh/ Cl_2	2.800	2.900

★

În partea centrală a Oceanului Atlantic a fost descoperit un zăcămînt de mangan neobișnuit de pur. Probe de minereu conțineau 40% mangan și indicau o viteză de creștere de 17,5 cm/1 milion de ani. Se presupune că zăcămîntul s-a format datorită unei activități hidrotermice, lichide fierbinți transportînd metale dizolvate prin fisuri în rocile de la fundul oceanului.

★

U.R.S.S. și S.U.A. colaborează în problema generării magnetohidrodinamice a curentului electric. Există o astfel de instalație-pilot de 25 Mw la Moscova, însă mai sînt de rezolvat o serie de probleme tehnice. Colaborarea va consta în încercarea unor proiecte și materiale americane în instalația sovietică.

★

S-a realizat un instrument de măsurare a concentrației oxizilor de azot din probe de aer, pe baza rezonanței magnetice cu laser. Instrumentul folosește un laser cu oxid de carbon, lucrînd la o lungime de undă de 5,307 micrometri.

Efectul Zeeman — scindarea nivelelor energetice moleculare sub acțiunea unui cîmp magnetic — este foarte pronunțat, în cazul oxizilor de azot, la această lungime de undă, neinterferînd nici o altă substanță poluantă.

★

S-a realizat un procedeu de gazeificare la temperaturi scăzute a cărbunelui. Actualmente, se proiectează o instalație experimentală de gazeificare, care va fi cuplată la n termocentrală cu o putere de 50—100 Mw, pe baza procedeului menționat. Acest procedeu folosește un reactor cu strat fluidizat, operînd la 21,4 ata și producînd 42,3 kJ/m^3 gaz. Sulful și particulele solide sînt îndepărtate din gazul produs, printr-un nou procedeu regenerativ cu metal topit, obținîndu-se sulf elementar.

★

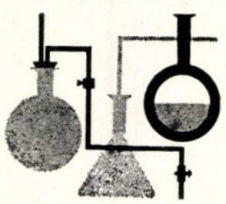
În S.U.A., s-a pus la punct o tehnică de fixare a coenzimelor. Orice coenzimă ce conține adenină poate fi modificată chimic cu aziridină, un compus ciclic cu azot și apoi poate fi cuplată printr-o simplă reacție chimică cu un purtător potrivit. Aceasta permite refolosirea repetată a coenzimei cu mijloace simple. Tehnica pusă la punct poate avea aplicații industriale. Un exemplu al unei astfel de aplicații îl poate constitui degradarea microbiologică a hidrocarburilor prin reacții de oxidare cu înaltă specificitate, efectuate la temperatura ambiantă.

★

S-a reușit eliminarea lagărelor din tahometrele avioanelor, cu ajutorul unor magneți pe bază de cobalt/pămînturi rare. Datorită intensității mari a cîmpului magnetic, s-a reușit reducerea cu 30% a greutății tahometrelor. Aceasta se datorește magneților mai mici folosiți, ce asigură un joc mai mare axului rotorului și elimină necesitatea lagărelor, care prezentau dezavantajul supraîncălzirii. Prin aceasta se îmbunătățește siguranța și durata de serviciu a tahometrelor.

★

În S.U.A. s-a început obținerea de proteine, din semințe de bumbac, pentru alimentația umană. Instalația, care lucrează pe baza unui procedeu cu ciclon lichid, produce 25 t/zi de făină din semințe de bumbac, cu un conținut de 60—65% proteine. Procedeul constă în îndepărtarea celulelor cu pigment din sămînța de bumbac, care conțin gosipol (un fenol policiclic reactiv), cu efecte fiziologice nefavorabile.



Am reținut pentru dumneavoastră

În industria îngrășămintelor fosfatice consumul mondial de roci fosfatice a crescut, în primul semestru al anului 1973, cu 13,5%, în comparație cu aceeași perioadă a anului 1972. În cursul semestrului I al anului 1973, creșterea consumului mondial de roci fosfatice, exprimată prin volumul exportului, a fost mai mare în primul trimestru (21%) decît în trimestrul al II-lea, ca urmare a scăderii volumului exploatărilor de roci fosfatice în Florida, scădere ce a fost determinată atît de defecțiuni și avarii la unele utilaje cheie, cît și de întreruperi în alimentarea cu energie electrică și combustibil ale minelor de fosfați. Datorită acestor împrejurări, furnizorii de roci fosfatice din Florida au trebuit să declare stare de forță majoră și să reducă cu 14% volumul livrărilor contractate în semestrul al II-lea 1973. Ca urmare a acestei situații, unii consumatori de roci fosfatice au trebuit să recurgă la acoperirea necesarului din Orientul mijlociu, Africa de vest și Maroc. Astfel, exportul de fosfați marocani a crescut cu 21% în primul semestru al anului 1973, estimîndu-se că în cursul întregului an se va atinge un volum total de export de 16,5 mil. t. Sporul de export realizat în primul semestru al anului 1973 de Maroc (1,4 mil. t), de Africa de vest (220 000 t) și de Iordania (170 000 t) a acoperit pe deplin reducerea exportului de fosfați din Florida (226 000 t), iar Tunisia și Algeria, cu sporuri de export mai mici, au compensat nelivrările la export ale Saharei spaniole. Creșteri importante de consum de roci fosfatice în primul semestru al anului 1973 au apărut în Canada, Extremul Orient, Australia, Noua Zeelandă, China, Japonia și multe țări din vestul Europei. China și Japonia au importat majoritatea fosfaților din Maroc, iar Australia, al cărui consum a crescut cu 30% s-a aprovizionat atît din Iordania, cît și din S.U.A. Consumul de roci fosfatice al țărilor vest-europene a crescut în medie cu 4,5% în comparație cu semestrul I al anului 1972, creșteri mai mari semnalîndu-se în Franța, Spania și Anglia.

Este interesant de semnalat că, datorită lipsei de energie și a creșterii corespunzătoare a prețului combustibililor superiori, prețul rocilor fosfatice este în continuă creștere. Asociația exploatatorilor de roci fosfatice din Florida a stabilit și a dat publicității la 11 septembrie 1973, următoarele prețuri pentru rocile fosfatice în dolari/t f.o.b. Tampa sau Jacksonville, valabile de la 1 ianuarie 1974. Pentru comparație în tabela 1 se indică și prețurile medii practicate în anii 1971, 1972 și martie 1973, creșterile fiind de circa 70% în decursul a trei ani.

Această creștere de prețuri va creea influențe în industria îngrășămintelor fosfatice și în agricultură.

Un alt aspect ce trebuie subliniat în industria îngrășămintelor fosfatice este tendința de revenire la îngrășăminte mai puțin concentrate în P_2O_5 și, respectiv, mai ieftine. Astfel, în timp ce în ultimii ani superfosfatul simplu a început să fie abandonat și înlocuit cu superfosfatul triplu, cu fosfații de amoniu și cu îngrășămintele complexe concentrate, începînd din anul 1972, în circuitul internațional de îngrășăminte fosfatice, superfosfatul simplu, zgurile bazice și rocile fosfatice brute măcinate reîncep a fi utilizate pe scară din ce în ce mai largă. Superfosfatul simplu a început să fie importat în cantități din ce în ce mai mari. Astfel, în anul 1972, Uniunea Sovietică a importat 104 000 t P_2O_5, din care peste 80% reprezintă superfosfatul simplu importat din țările vest-europene. În anul 1973, Uniunea Sovietică a încheiat cu Suedia un contract pe termen de 5 ani, prin care Suedia va livra anual 60 000 t superfosfat simplu și va primi, în compensație, săruri de potasiu.

Contracte privind exportul de superfosfat simplu au fost încheiate cu Uniunea Sovietică și de către alte țări vest-europene; China a contractat în anii 1972 și 1973 peste 40 000 t P_2O_5, din care peste 90% reprezintă superfosfatul simplu, restul fiind îngrășăminte complexe NPK.

Rocile fosfatice brute folosite direct ca îngrășământ constituie o problemă foarte controversată de mulți ani. În cadrul Comunității Economice Europene, s-au făcut numeroase studii și cercetări, stabilindu-se o serie de standarde. Testul acceptat pentru aceste roci este bazat pe solubilitatea P_2O_5 în acid formic. Acest test este satisfăcut de roca de Tunis, în special din zăcămintele de la Mraata și Moulares. Solubilități bune în acid formic prezintă și fosfații din Maroc, Peru și Israel.

Experții apreciază că tendința de creștere a utilizării rocilor fosfatice brute ca îngrășământ se datoresc următoarelor cauze:

— reducerea utilizării minereurilor de fier conținînd fosfor, care produceau zguri bazice și închiderea unor oțelării vechi în special în Europa de vest a dus la reducerea substanțială a cantităților de zguri disponibile ca cea mai ieftină formă de îngrășământ fosfatic;

— necesitatea punerii la dispoziția agricultorilor săraci a unui îngrășământ cu fosfor foarte ieftin care să înlocuiască zgurile;

— necesitatea folosirii unor îngrășăminte cît mai ieftine și, ca urmare, cu un grad cît mai redus de prelucrare a materiei prime.

Dacă pînă în anul 1973 societățile producătoare de roci fosfatice măcinate destinate a fi utilizate direct ca îngrășăminte își desfășoară activitatea în Europa de vest, America Latină și Africa de nord, în anul 1973 în Brazilia, Argentina și Franța au început să se fabrice îngrășăminte compuse pe bază de roci măcinate, respectiv pe bază de fosfați din Tunis.

Tabela 1

Concentrația	1971	1972	Martie 1973	Ianuarie 1974
77/76% TPL	11,28	12,28	14,50	19,00
75/74% TPL	10,18	11,18	13,10	17,20
73/72% TPL	9,30	10,30	12,00	15,70
72/70% TPL	9,02	10,02	11,50	15,00
70/68% TPL	8,42	9,42	10,80	14,10
68/66% TPL	7,70	8,70	9,90	13,00
66/64% TPL	7,37	8,37	9,40	12,40

Tabela 2

Din / în	Florida	Maroc	Cristmas	Tunis	Algeria	Togo	Taiba	Iordania	Israel	Oceania	Nauru
Austria	47	—	—	25	—	—	—	—	27	—	—
Belgia	356	668	—	44	—	50	—	—	—	—	—
Danemarca	—	113	—	5	—	—	—	—	—	—	—
Irlanda	—	261	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Finlanda	—	42	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Franţa	282	966	—	272	33	583	226	—	39	—	—
R. F. Germania	612	243	—	25	—	57	17	—	—	—	—
Grecia	—	64	—	136	—	—	81	—	—	—	—
Italia	285	577	—	17	—	—	22	—	61	—	—
Olanda	257	230	—	—	—	280	135	—	—	—	—
Norvegia	—	32	—	—	—	—	—	—	3	—	—
Portugalia	—	117	—	—	—	34	—	—	—	—	—
Spania	127	926	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Suedia	60	167	—	—	—	—	6	—	—	—	—
Turcia	—	6	—	29	—	—	—	83	—	—	—
Anglia	64	730	—	70	—	—	—	—	9	—	—
Albania	—	45	—	—	—	—	112	—	—	—	—
Bulgaria	—	—	—	106	—	—	—	—	—	—	—
Cehoslovacia	—	135	—	147	16	—	—	14	—	—	—
R. D. Germană	—	62	—	36	—	—	—	—	—	—	—
Ungaria	—	6	—	—	25	—	—	—	—	—	—
Polonia	22	588	—	94	—	—	—	—	—	—	—
R.S.R.	76	253	—	11	—	—	—	—	53	—	—
Iugoslavia	—	330	—	20	4	—	—	26	45	—	—
China	—	561	—	12	—	—	—	—	—	—	—
India	129	108	—	—	—	—	—	215	—	—	—
Iran	124	—	—	—	—	—	—	24	—	—	—
Japonia	962	305	—	—	—	47	68	97	2	—	89
Canada	1376	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mexic	447	218	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Brazilia	317	58	—	46	—	—	—	—	—	—	—
Australia	—	—	480	—	—	—	—	—	—	210	789
Noua Zeelandă	—	—	138	—	—	—	—	—	—	166	331

În prezent, cererile sînt atît de mari, încît Tunisul face faţă cu greu solicitărilor şi urmează să-şi deschidă noi mine.
Exportul total de roci fosfatice pe primul semestru al anului 1973, pentru principalele ţări exportatoare din afara lagărului socialist, precum şi destinatarii acestuia, este următorul, exprimat în mii tone rocă (tabela 2).

Dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte în ţările socialiste a cunoscut în anul 1973 importante creşteri de capacitate, care s-au reflectat şi prin creşteri ale producţiei. Astfel, în Polonia, producţia de îngrăşăminte fosfatice a crescut în semestrul I — 1973 cu 10,9%, atingînd 418 700 t P_2O_5. Producţia de îngrăşăminte cu azot a crescut, în aceeaşi perioadă, cu 33%, iar producţia de acid sulfuric, cu circa 20%. Consumul de îngrăşăminte exprimat în elemente fertilizante a crescut cu 6,3%, atingînd 158,4 kg/ha.
Printre noile capacităţi de producţie puse în funcţiune în cursul anului 1973 trebuie menţionate instalaţia de acid fosforic termic, cu o capacitate de producţie de 2000 t/an P_2O_5 şi cu posibilităţi de extindere la 10 000 t/an, pusă în funcţiune la Combinatul Alawernia de lîngă Cracovia, precum şi o instalaţie de 1000 t/an hexametafosfat de sodiu şi o instalaţie de 23 000 t/an tripolifosfat de sodiu. Aceste trei instalaţii au fost proiectate de institutul de chimie anorganică polonez. De asemenea, acest institut a pus la punct un procedeu de utilizare a deşeurilor rezultate de la neutralizarea acidului fosforic.
În ceea ce priveşte îngrăşămintele potasice, pentru crearea unei baze proprii de materii prime în cursul anului 1973, geologii polonezi au iniţiat un amplu program de explorări în regiunea Puck, primul foraj efectuat avînd adîncimea de 1000 m.
În Uniunea Sovietică, producţia de îngrăşăminte chimice a crescut pe ansamblu cu 9%, în primul semestru al anului 1973, atingînd 8,6 mil. t elemente nutritive şi, respectiv, 35,4 mil. t îngrăşăminte standard. În domeniul îngrăşămintelor fosfatice s-au pus în funcţiune noi capacităţi de producţie pe platformele existente şi s-au modernizat vechile instalaţii de la Kvarovo şi Samarkand. Livrările de îngrăşăminte chimice în Uniunea Sovietică către unităţile consumatoare au atins, în primul semestru al anului 1973 29 mil. t, reprezentînd o creştere de 7% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1972. Printre ceilalţi consumatori de fosfaţi în afara îngrăşămintelor, se enumeră şi industria detergenţilor. În Uniunea Sovietică, producţia de detergenţi a crescut, în primul semestru al anului 1973, cu 11%, atingînd 298 000 t. Producţia de biostimulatori, care a crescut în aceeaşi perioadă cu 14%, atingînd 17,1 mil. t, a consumat 680 000 t fosfaţi minerali, faţă de 400 000 t în semestrul I al anului 1972. Fosfaţii necesari acoperirii acestui spor de consum au fost realizaţi în instalaţia de la Dzhambul, al cărei volum de producţie a crescut cu 30% în primul semestru al anului 1973, precum şi în alte instalaţii noi puse în funcţiune în acelaşi an.
Pentru eliminarea pierderilor de îngrăşăminte cu fosfor, în cazul folosirii de rocă fosfatică măcinată, datorită materialului pulverulent ce se formează cu acest prilej, cercetătorii sovietici au pus la punct un procedeu de încorporare în roca măcinată a unor aditivi meniţi, datorită higroscopicităţii, să aglomereze pulberile.
Producţia de apatite din regiunea Kola este în continuă dezvoltare, urmînd să atingă 13 mil. t concentrat în anul 1973 şi respectiv, 15 mil. t în anul 1975. Pentru atingerea acestui volum de producţie, în afara celor trei mari exploatări Kirov, Yukspor şi Rasvumcor, s-a mai deschis o nouă exploatare de apatite şi nefeline la Koaşvin.
În ceea ce priveşte producţia şi consumul de îngrăşăminte potasice din Uniunea Sovietică, situaţia este următoarea:
— cele două mari combinate de săruri de potasiu, Uralkali şi Bieloruskali, şi-au depăşit cu mult planul de producţie în primul semestru al anului 1973. În primele cinci luni ale anului 1973, combinatul Uralkali a produs 1,08 mil. t K_2O cu 90 000 t mai mult decît în aceeaşi perioadă a anului 1972 şi cu peste 4000 t peste plan, iar combinatul Bieloruskali a produs, în aceeaşi perioadă, 1,25 mil. t K_2O, respectiv cu 20 000 t K_2O peste plan.
Cu privire la rocile fosfatice din Kara Tau din sudul Kazahstanului, acestea sînt folosite, pe de o parte, la fabricarea fosforului elementar, în mod deosebit la Combinatul de la Kimkent,

precum şi la fabricarea de îngrăşăminte fosfatice — superfosfat simplu în cîteva unităţi şi acid fosforic — prin procedeul pe cale umedă, la uzinele de la Almaliy şi Dzhambul. Roca fosfatică folosită conţine 27—28% P_2O_5 şi 2,5—3% MgO. Pe baza unor cercetări recente, prin flotarea acestui minereu se obţine un concentrat cu minimum 30% P_2O_5 şi sub 1,5% MgO. Pentru minereurile cu un conţinut ridicat de carbonaţi, s-a pus la punct un procedeu de calcinare care permite eliminarea impurităţilor organice, reduce solubilitatea în acizi a sărurilor de fier şi de aluminiu şi îmbunătăţeşte caracteristicile de filtrare ale fosfogipsului. În cazul minereurilor conţinînd şi silice, în afară de carbonaţi, s-a pus la punct un procedeu de flotare pentru eliminarea silicei înainte de calcinare. Aceste procedee vor permite extinderea şi valorificarea zăcămintelor fosfatice de la Kara Tau a căror valoare de producţie va spori în scurt timp la zece mil. t anual.

În Bulgaria, se proiectează, în colaborare cu specialişti ungari, o instalaţie de fosfat de amoniu ce urmează a fi amplasată la Povelianovo, lîngă Varna, unde funcţionează o instalaţie de acid fosforic de 200 000 t/an P_2O_5,' precum şi instalaţii de superfosfat triplu şi de îngrăşăminte NPK.

În Iugoslavia, la Kosovska Mitrovica, se construieşte o instalaţie de acid fosforic, cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an P_2O_5 folosind noul procedeu Fisons HDH. Pe platforma pe care se amplasează noua instalaţie, se produce acid sulfuric ca subprodus de la prelucrarea unor minereuri de zinc. Pînă în prezent, acest acid a fost folosit la fabricarea superfosfatului simplu. Prin punerea în funcţiune a noii instalaţii se vor produce îngrăşăminte cu fosfor mai concentrate. Procedeul Fisons permite obţinerea de acid fosforic cu 50% P_2O_5 fără evaporare şi cu un randament de extracţie al fosforului de 99%. Noua instalaţie este prevăzută a funcţiona pe fosfaţi marocani, din Iordania şi din Israel.

O altă instalaţie de acid fosforic cu o capacitate de 150 t/zi P_2O_5 urmează a fi construită în preajma combinatului de plumb şi zinc de la Zletovo unde, la mijlocul anului 1973, s-a pus în funcţiune o instalaţie de acid sulfuric de 450 t/zi. Acidul fosforic rezultat urmează a fi transformat în fosfat diamonic sau în îngrăşăminte conţinînd toate cele trei elemente fertilizante principale.

În industria acidului fosforic, în anul care a trecut, sînt de remarcat următoarele progrese tehnologice mai importante:

— Un procedeu ce permite obţinerea fosfatului monopotasic cu purificarea simultană a acidului fosforic obţinut pe cale umedă. Pentru industria de detergenţi şi pentru uz furajer fosfaţii obţinuţi din acid fosforic pe cale umedă sînt impuri, aşa încît s-a folosit ani de-a rîndul acid fosforic termic care este mult mai scump. Metodele de purificare ale acidului fosforic obţinut pe cale umedă cu tratare cu cărbune activ, trecerea prin schimbători de ioni sau tratarea cu săruri de calciu s-au dovedit a fi eficiente numai pentru eliminarea unor impurităţi specifice (compuşii organici, sulfaţi sau impurităţi disociate în ioni). Un grup de specialişti belgieni a pus la punct un procedeu care permite eliminarea tuturor ionilor străini, iar ortofosfatul monopotasic obţinut ca subprodus are o puritate ce permite folosirea lui ca îngrăşămînt. Noul procedeu constă din acidularea clorurii de potasiu cu acid fosforic obţinut pe cale umedă, cu formarea unui complex de fosfat monopotasic şi acid fosforic, urmată de descompunerea acestui complex, în prezenţa unui solvent, cu regenerarea acidului fosforic şi a fosfatului monopotasic. Acidul fosforic, dizolvîndu-se în solvent, este separat de fosfatul monopotasic care precipită, antrenînd majoritatea impurităţilor. În prima parte a procesului, acidul fosforic cu un conţinut de 30—55% P_2O_5 decantat pentru eliminarea impurităţilor organice reacţionează cu clorura de potasiu solidă, introdusă într-o proporţie mai mică decît cea echimoleculară, la o temperatură de pînă la 120°C şi la o presiune sub 260 mm Hg. Cele mai bune rezultate se obţin dacă raportul molar P_2O_5: K este de 2:1 la temperaturi între 90 şi 115°C şi la presiune de 40—110 mm Hg. Vaporii de apă şi acidul clorhidric formaţi se elimină. O dată cu aceştia se elimină şi circa 70% din fluorul existent în acidul fosforic. Prin condensarea vaporilor, se obţine o soluţie de acid clorhidric de 25—30%. Masa de reacţii rezultate are aspect siropos. Această masă este amestecată cu un solvent complet miscibil cu acidul fosforic şi cu apă şi în care fosfatul monopotasiu este insolubil. Cei mai potriviţi solvenţi s-au dovedit a fi acetona şi, în mod special, metanolul cu un conţinut în apă nu mai mare de 20%. Întrucît fosfatul monopotasic cristalizează, acesta este separat prin centrifugare. Acidul fosforic este separat de solvent, fie prin distilare sau, dacă se urmăreşte obţinerea unui produs de calitate comparabilă cu cea a acidului fosforic obţinut pe cale termică, este trecut prin răşini schimbătoare de ioni. Pentru regenerarea răşinii, se foloseşte acidul clorhidric rezultat ca subprodus în prima fază. Dacă pentru separarea acidului fosforic se foloseşte distilarea, puritatea acidului poate fi îmbunătăţită prin răcirea soluţiei înainte de distilare, pentru a cristaliza ultimele urme de fosfat monopotasic şi, o dată cu acesta, şi mare parte din impurităţi. Cristalele de fosfat monopotasic sînt spălate cu metanol, care este reciclat, şi apoi sînt uscate.

În fabricaţia acidului fosforic, deşi multe instalaţii folosesc încă procedeul umed cu formarea de dihidrat, respectiv cu formare de sulfat de calciu dihidrat (gips) prin atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric, urmat de separarea prin filtrare a acestuia, o serie de procedee mai noi duc atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric la formarea de sulfat de calciu hemihidrat, datorită atît faptului că acesta se separă mai uşor decît dihidratul, cît şi posibilităţii de a obţine direct un acid fosforic cu o concentraţie mai mare, deci cu un consum mai redus de combustibil. De asemenea, gradul de valorificare al P_2O_5 din rocă este mai mare, iar sulfatul de calciu rezultat ca hemihidrat este mai pur decît cel rezultat ca dihidrat. În principiu, în prezent se poate afirma că există două grupe de procedee de fabricare a acidului fosforic în care se formează hemihidratul sulfatului de calciu. În prima grupă se formează cristale de hemihidrat care sînt filtrate, rezultînd un acid fosforic de o concentraţie moderată. A doua grupă de procedee, intitulată hemihidrat -dihidrat cuprinde o fază în care hemihidratul format este transformat apoi în dihidrat înainte sau după separarea acidului fosforic. Compania japoneză Nippon Kokan Kabushiki Kaisha(NKK) a pus la punct, în urmă cu 15 ani, un procedeu hemihidrat-dihidrat în care recristalizarea sulfatului de calciu are loc înainte de separarea acestuia de acid fosforic. Datorită acestui fapt, acidul fosforic rezultat are o concentraţie (32% P_2O_5) ce nu depăşeşte pe cea a procedeelor convenţionale. Singurul avantaj al acestui procedeu constă în faptul că permite o valorificare superioară a P_2O_5 existent în rocă şi un sulfat de calciu de bună calitate.

În acest procedeu, roca fosfatică măcinată, cu un eventual adaos de material silicios care să contribuie la eliminarea fluorului, este amestecată cu acid sulfuric de 70—74%, în reactoare cu amestecător. Din acestea, şlamul format trece în rezervoarele de hidratare unde este răcit şi unde sulfatul de calciu hemihidrat trece în dihidrat. Cu acest prilej, se formează cristale mari de gips prin însămînţarea masei de reacţie cu şlam de gips. Masa de reacţie este supusă filtrării, iar sulfatul de calciu filtrat este spălat cu apă pentru recuperarea acidului fosforic. După cîteva spălări repetate, gipsul este destul de pur pentru a fi folosit în construcţii. Apele de spălare sînt introduse în primul reactor de acidulare. Gradul de recuperare al P_2O_5 este de 98%, faţă de 95—96%, cît se realizează în procedeele convenţionale în care dihidratul se obţine direct. Procedeul NKK nu este indicat pentru fosfaţii de Kola, întrucît prezenţa ionului de stronţiu duce la o recristalizare nesatisfăcătoare.

Compania Lummus a experimentat un procedeu în care roca fosfatică este atacată cu un amestec conţinînd acid fosforic cu 30—40% P_2O_5 reciclat din a doua treaptă de filtrare şi şlam fierbinte din ultimul reactor, pentru a se atinge temperatura de 70—80°C, la care toată roca este transformată în fosfat monocalcic. Masa de reacţie astfel rezultată este amestecată cu acid sulfuric. Bilanţul termic al reacţiei este astfel reglat, încît temperatura menţionată mai sus se menţine în reactoare, dacă concentraţia acidului sulfuric variază între 93—95%. Durata de şedere a masei de reacţie în reactoare este de 15 min. Şlamul format este filtrat sub vid, separînd sulfatul de calciu hemihidrat de un acid fosforic cu 40—48% P_2O_5. Hemihidratul este spălat pe filtru de mai multe ori cu apă, ultima dată cu apă caldă, apele de spălare fiind recirculate. Principalul dezavantaj al acestui procedeu este gradul redus de utilizare al P_2O_5 din rocă şi obţinerea unui sulfat de calciu inutilizabil comercial. Ca urmare, compania Lummus a preluat procedeul NKK pe care l-a perfecţionat, asigurînd o recuperare satisfăcătoare a P_2O_5, precum şi obţinerea unui sulfat de calciu de calitate.

În procedeul combinat NKK—Lummus, atacul rocii şi maturarea sînt similare procedeului hemihidrat. Precipitatul este însă spălat pe filtru o singură dată nu cu apă, ci cu acid fosforic reciclat de la spălarea gipsului. Apoi, precipitatul este trecut într-un vas de hidratare în care este amestecat cu o cantitate suficientă de acid sulfuric pentru a asigura atacul oricărei particule de rocă fosfatică nereacţionată (circa 1% din cantitatea molară de sulfat de calciu), precum şi cu apă pentru formarea sulfatului de calciu dihidrat.
Concentraţia acidului fosforic şi a acidului sulfuric este menţinută sub cea folosită în procedeul dihidrat sau în cel hemihidrat-dihidrat. Cele mai bune rezultate se obţin folosind un amestec conţinînd 20—25% P_2O_5 şi 5—6% K_2SO_4. În aceste condiţii, se reduce sensibil durata reacţiei în vasul de hidratare. Temperatura de lucru este de circa 60—65°C. În final, şlamul hidratat este filtrat şi spălat în contracurent. Filtratul rezultat este utilizat la spălarea hemihidratului pe filtru şi apoi este utilizat la atacul iniţial al rocii fosfatice. Este de subliniat faptul că atît procedeul hemihidrat Lummus, cît şi cel combinat Lummus NKK nu necesită echipament de răcire pentru şlam. Consumurile specifice comparative ale procedeelor descrise sînt următoarele:

	Procedeul dihidrat convenţional		Procedeul hemihidrat		Procedeul hemi-dihidrat		Procedeul NKK Lummus	
Concentraţia în P_2O_5	28—32		40—42		28—32		40—42	
Recuperarea P_2O_5, %	94—95		96—97		98—99		98—99	
Subprodus	gips		hemihidrat		gips		gips	
% P_2O_2 în reziduu uscat	1,3—1,5		0,8—1,0		0,3—0,4		0,3—0,4	
Mărimea particulelor, microni	10 × 60		60 × 80		40 × 300		40 × 300	
Consum de rocă 72% TPL, t	3,55		3,42		3,42		3,51	
Acid sulfuric 100%, t	3,0		2,94		3,05		2,94	
Utilităţi pentru acid de:	42%	54%	42%	54%	42%	54%	42%	54%
Energie electrică	85	100	56	70	105	120	72	85
apă tehnologică, m^3	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
apă de răcire, cm^3	85	102	17	41	85	102	17	41
aburi, t	1,4	2	0,35	0,8	1,4	2	0,35	0,8

Din examinarea acestei tabele rezultă că atît procedeul hemihidrat, cît şi procedeul NKK-Lummus combinat permit obţinerea unui acid fosforic de 42% P_2O_5, fără a fi necesară vreo concentrare suplimentară. Aceste procedee permit obţinerea directă a unui acid fosforic ce poate fi folosit direct la fabricarea fosfatului de amoniu, iar dacă este necesară obţinerea unui acid fosforic cu 54% P_2O_5, consumul de energie necesar concentrării este mai mic. Amîndouă procedeele sînt interesante pentru zonele în care aburul şi energia electrică sînt scumpe.
În ceea ce priveşte utilajele, este de subliniat faptul că reactoarele şi filtrele sînt de dimensiuni mai mici în procedeul hemihidrat, în comparaţie cu procedeul dihidrat, datorită faptului că vitezele de reacţie sînt mai mari şi timpul de staţionare al masei de reacţie în utilaje este mai mic, iar caracteristicele sulfatului de calciu precipitat, înainte şi după recristalizare, sînt mai bune decît cele ale gipsului în procedeul dihidrat. Aceşti factori fac posibilă o reducere a investiţiilor de pînă la 30% la procedeul hemihidrat, în comparaţie cu procedeul dihidrat convenţional şi chiar cu procedeul combinat NKK-Lummus care necesită echipament suplimentar. Întrucît ponderea în structura preţului de cost al acidului fosforic este costul rocii fosfatice, recuperarea P_2O_5 are o pondere mai mare, în raport cu diferenţa de investiţii dintre cele două procedee. Ca urmare, se poate conclude că procedeul hemihidrat prezintă interes numai dacă roca fosfatică este ieftină şi dacă sulfatul de calciu nu poate fi valorificat.
În comparaţie cu procedeele descrise, procedeul convenţional dihidrat prezintă următoarele dezavantaje principale, chiar dacă este exploatat în condiţii optime:

— gipsul este greu de filtrat dintr-un şlam sau dintr-o suspensie, datorită formei şi mărimii cristalelor;

— datorită imposibilităţii obţinerii unui precipitat uscat prin filtrare, în precipitat rămîne o parte de acid fosforic;

— particulele de rocă fosfatică nu pot fi atacate de acid sulfuric în totalitate, datorită cristalelor de sulfat de calciu care se formează pe suprafaţa granulelor de fosfaţi, împiedicînd astfel pătrunderea în continuare a acidului sulfuric în interiorul granulelor;

— anionul HPO_4 este pierdut parţial, datorită substituţiei lui cu ionul SO_4 în reţeaua cristalină a gipsului.

La toate aceste pierderi, care totalizează minimum 4% P_2O_5, se mai adaugă imposibilitatea folosirii gipsului rezultat ca material de construcţie şi depozitarea lui ca deşeu la un volum de 4,5 t pe tona de P_2O_5.

Toate aceste motive au determinat numeroase cercetări, ale căror rezultate s-au finalizat şi prin alte procedee decît cele NKK şi Lummus descrise mai sus. Printre acestea sînt de menţionat procedeul Prayou hemihidrat-dihidrat şi procedeul Central Glass of Japan, precum şi un procedeu combinat Central-Prayon care a fost iniţial aplicat într-o instalaţie de 50 t/zi P_2O_5 ce a fost apoi extinsă la 150 t/zi. Tot gipsul rezultat este valorificat în industria materialelor de construcţie. În prezent, acest procedeu este folosit în nouă instalaţii construite în Belgia, Japonia, Africa de Sud, India şi Suedia. Ceea ce caracterizează acest procedeu este gradul de recuperare al P_2O_5 din roca fosfatică, grad de recuperare care este de 99%. Ca şi în procedeul clasic Prayon dihidrat, sulfatul de calciu dihidrat rezultă în timpul dizolvării rocii fosfatice într-un amestec de acid sulfuric şi fosforic. Şlamul rezultat din această operaţie are un conţinut de 30% substanţe solide şi un foarte mic exces de acid sulfuric. El este separat cu ajutorul unei centrifugi în acid sulfuric cu 33—35% P_2O_5 şi sub 1,5 % acid sulfuric şi într-o pastă groasă de cristale de dihidrat. Acidul fosforic rezultat este apoi purificat printr-o decantare, dacă trebuie să i se reducă conţinutul în substanţe solide. Controlul temperaturii în prima fază de fabricaţie se realizează prin recircularea parţială a şlamului printr-un răcitor cu vid. Pasta groasă de dihidrat este introdusă într-un reactor de conversie în care este amestecată cu acid sulfuric de 96%, pentru a forma un şlam de cristale într-un lichid ce conţine 20—30% P_2O_5. Căldura necesară acestei faze este parţial obţinută de la diluarea acidului sulfuric şi parţial cu ajutorul unui adaos de abur de joasă presiune. Condiţiile optime de reacţie depind de natura şi, respectiv provenienţa rocii fosfatice şi sînt, în general, temperatura 85°C, iar excesul de acid sulfuric de 10—15%. În aceste condiţii de lucru, dihidratul este transformat rapid în cristale de hemihidrat care sînt filtrate cu uşurinţă din masa de reacţie cu ajutorul unui filtru, Prayon, iar precipitatul este apoi spălat cu apă în contracurent. Filtratul este apoi reciclat la prima fază de reacţie. Hemihidratul din proces conţine sub 0,2% P_2O_5 şi poate fi transformat într-un produs total insolubil prin neutralizare, cu o bază de tipul varului, aşa încît poate fi folosit în industria materialelor de construcţii, în locul gipsului natural.
Eficienţa procedeului Central-Prayon se caracterizează printr-un grad de valorificare al P_2O_5 de 99%, iar consumul de acid sulfuric este cu circa 4% mai mic decît în procedeul dihidrat convenţional. Întrucît condiţiile de lucru în prima fază sînt similare cu cele din procedeul dihidrat, fenomenele

de coroziune sînt similare şi experienţa acumulată pentru această fază permite folosirea unui bazin de beton căptuşit cu o peliculă rezistentă la acizi, şi apoi cu un strat de cărămizi de carbon; acest strat care reduce simţitor investiţia specifică pentru această fază şi simplifică exploatarea instalaţiei.

Faza a doua a procedeului respectiv, trecerea dihidratului în hemihidrat decurgînd cu o viteză de reacţie mare permite folosirea unor utilaje din oţeluri speciale de dimensiuni mai mici, iar condiţiile de coroziune sînt mai blînde decît în procedeul hemihidrat convenţional.

Procedeul Central-Prayon a fost recent utilizat şi într-o instalaţie construită de Simon-Carves în Suedia la Halsingborg, unde acidul fosforic produs este destinat fabricării fosfatului de calciu furajer, iar sulfatul de calciu rezultat ca subprodus la fabricarea acidului fosforic este utilizat ca material de construcţii. Capacitatea de producţie a acestei instalaţii este de 300 t/zi P_2O_5 sub formă de acid fosforic. Acidul fosforic rezultat din fabricaţie, cu o concentraţie de 33—35%, este supus apoi unei concentrări sub vid, pentru a se obţine un acid de 54% P_2O_5. În această instalaţie este folosit un filtru Prayon de 50 m^2 care permite o extindere a producţiei de acid fosforic pînă la 450 t/zi P_2O_5. Instalaţia de concentrare foloseşte elemente de încălzire din oţeluri inoxidabile, iar fluorul este recuperat sub formă de acid fluosilicic de 20%. În comparaţie cu o instalaţie de acid fosforic convenţional prin procedeul dihidrat, procedeul Central Prayon descris prezintă următorii indici de calitate a produselor rezultate:

	Procedeul convenţional dihidrat	Procedeul Central-Prayon
Acidul fosforic		
— P_2O_5	28—30%	33—35%
— H_2SO_4 liber	2,5—3%	sub 1,5%
— Substanţe solide	sub 1%	sub 1%
Sulfatul de calciu		
— P_2O_5	0,8—1,0%	0,1—0,25%
— Sulfat de calciu	peste 95%	peste 97%

Greutatea procedeelor descrise ilustrează, în lumina noilor tendinţe de creştere a preţului rocii fosfatice şi a energiei pe plan mondial, eforturile ce se depun pentru o cît mai completă şi mai economică valorificare a materiilor prime. În prezent, desigur, mult mai mult decît în trecutul apropiat, alegerea tehnologiei celei mai avantajoase pentru anumite condiţii de amplasare dată impune o analiză economică deosebit de atentă a preţului de cost, întrucît modificarea preţurilor materiilor prime şi a utilităţilor pot schimba în structura preţului de cost ponderea fiecărui element de cheltuieli şi modifică prin aceasta concluziile valabile nu cu mult timp în urmă. Astfel, aşa cum a rezultat dintr-o notă anterioară, în ultimii trei ani preţul fosfaţilor de Florida crescînd cu 70% ca urmare, de exemplu, a unei recuperări de 99% în loc de 96% a P_2O_5 existent în rocă poate căpăta în structura preţului de cost o pondere mai mare decît consumul de energie necesar concentrării acidului fosforic de la 35 la 42% şi atunci criteriul de alegere al procedeului celui mai avantajos se modifică.

●●●

★

Societatea spaniolă REPOSA construieşte în cadrul complexului de la Miranda del Ebro o nouă instalaţie de anhidridă ftalică cu o capacitate de 30 000 t/an; fabrica urmează să producă în 1974.

Produsul finit va fi utilizat în mod competitiv la fabricarea ftalaţilor şi a răşinilor poliesterice.

★

Davy Powergas-Florida realizează în Statele Unite cinci mari proiecte de îngrăşăminte pentru societăţile Agrico, IMC şi C.F. Industries. Astfel, proiectează şi construieşte, în cadrul Complexului de la Donaldsonville - Louisiana, o fabrică de acid fosforic, cu o capacitate anuală de 400 000 t P_2O_5, produse pe o singură linie de fabricaţie după procedeul Prayon. Darea în funcţiune va avea loc în anul 1974. Tot aici montează şi o fabrică de 100 t/h (792 000 t/an) pe o singură linie de fabricaţie fosfat diamoniacal granulat.

De asemenea, proiectează şi urmează să monteze la South Pierce — Florida o fabrică de superfosfat triplu granulat de 80 t/h (633 600 t/an) obţinut direct din rocă fosfatică şi acid fosforic într-un granulator special.

Pentru C.F. Industries, Davy Powergas construieşte în cadrul complexului de la Plant City — Florida o instalaţie de acid fosforic de 800 t/zi P_2O_5 pe o singură linie, ce va lucra după procedeul Prayon.

Ultimul contract pentru IMC prevede proiectarea şi ingineria fabricii de acid fosforic de la Bartow — Florida, cu o capacitate de 600 000 t/an P_2O_5, ce urmează a fi gata la sfîrşitul anului 1975.

★

O nouă fabrică de anhidridă ftalică a fost dată, de curînd, în funcţiune în Uniunea Sovietică, la Novosibirsk. Aceasta a fost realizată în colaborare cu Polonia, pe baza unui contract semnat în anul 1971. Contractul prevede realizarea a două fabrici de anhidridă ftalică şi una de acid sulfuric, iar U.R.S.S. realizează în schimb o instalaţie de negru de fum la Jaslo şi una de clor la Bydgoszcz.

★

Autorităţile regionale de la Gdansk — Polonia au hotărît utilizarea fosfogipsului deşeu de la complexul de îngrăşăminte fosfatice, la fabricarea acidului sulfuric şi a cimentului. Instalaţia de ciment cu o capacitate anuală de 300 000 t va fi amplasată lîngă Gdansk. Fosfogipsul — produs secundar — rezultă în cantitate de 2,5 mil. t/an.

În momentul de faţă, acesta este transportat cu şlepurile şi depozitat la Wislinki, ridicînd mari probleme în ceea ce priveşte poluarea.

★

De curînd, a fost semnat, la Pekin, un contract de colaborare între SPEICHIM şi CHINA NATIONAL TEHNICAL IMPORT CORPORATION. Valoarea acestuia este de peste 250 mil. franci şi prevede realizarea de SPEICHIM ca contractor principal a unei instalaţii de acetat de vinil cu o capacitate anuală de 90 000 t care va lucra după procedeul Poulenc.

Acetilena, materie primă la fabricarea acetatului de vinil, se va obţine din gaze naturale, după tehnologia BASF şi Lurgi.

Gazele reziduale de la instalaţia de acetilenă vor fi dirijate ca materie primă spre fabrica de metanol de 300 t/an, care va lucra după procedeul ICI, ingineria aparţinînd firmelor Humphreys şi Glasgow.

★

În Cehoslovacia, s-a studiat şi s-a pus la punct o tehnologie de fabricare a proteinelor sintetice ce urmează a fi aplicată în două unităţi mari.

Cercetările au început în anul 1952 şi au dus la stabilirea unor procedee de fabricare a proteinelor, utilizînd ca materie primă etanolul sintetic sau *n*-parafinele.

Folosirea etanolului pare mai interesantă, deoarece proteinele obținute pot fi întrebuințate și în hrana oamenilor. Analiza acestor produse a arătat că au un conținut de aromatice considerabil mai mic decît al proteinelor convenționale. Este în funcțiune, de circa doi ani, la Kajetin — Moravia de Nord o instalație de 1 000 t/an proteine bazată pe etanol.
Se fabrică proteine și din *n*-parafine, dar acestea se folosesc numai la hrana animalelor.
Se preconizează construcția unei mari instalații de 100 000 t/an proteine din alcool etilic ce va fi amplasată la Kojetin și alta, de aceiași capacitate, însă pe baza de *n*-parafine.

★

În cursul acestui cincinal, în Polonia se va realiza construcția unei fabrici de sulfură de carbon, cu o capacitate de 100 000 t/an. Se va folosi sulful indigen, peste 80% din produsul finit urmînd a fi exportat.

★

Grupul Moratti din Milano construiește în Jamaica, la Saint Elizabeth, o mare rafinărie, care va costa 350 mil. dolari. Darea în funcțiune va avea loc în anul 1976, capacitatea instalației fiind de 250 000 barili/zi, urmînd să crească ulterior la 500 000.
În cadrul investițiilor intră și echipamentul pentru un port de adîncime, avînd în vedere că majoritatea produselor urmează a se exporta cu precădere în S.U.A. Guvernul jamaican are în vedere realizarea, în aceiași zonă și a unui mare complex chimic.

★

În cursul anului 1973, Centrul Național de Studii Industriale din Tunisia a întocmit două studii de fezabilitate privind realizarea, în această țară, a două mari proiecte chimice. Primul prevede fabricarea fosfatului monoamoniacal, a fosfatului diamoniacal și a azotatului de amoniu pe două variante, și anume: cu fabricarea în țară a amoniacului sau din import. Cel de al doilea studiu se referă la un complex petrochimic care include următoarele produse: 50 000 t/an etilenă, 20 000 t/an polietilenă și 20 000 t/an policlorură de vinil.

★

În India lîngă Mandurai, a fost dată în folosință o fabrică de fluorură de aluminiu cu o capacitate de 3 000 t/an. Instalația a costat 30 mil. rup. și aplică procedeul U.S. Este prevăzută extinderea la 5 000 t/an.
Fluorura de calciu, materie primă, se importă la început.

★

Divizia organică a societății ICI a planificat construcția la Grangemonth—Anglia a unei instalații pentru producerea a șapte produse chimice noi, utilizabile în agricultură, pe bază de pirimidine.
Dintre acestea, trei sînt fungicide, două aficide și două insecticide.
Investițiile sînt de ordinul a 2,5 mil. lire.

★

În Danemarca la Holstebro societatea Linds Kemiske Fabrikker construiește o fabrică de detergenți sintetici, cu o capacitate de 4t/h.
Proiectantul principal este firma Lurgi, valoarea contractului fiind de 2 mil. DM.

★

Prima instalație de anhidridă maleică din Polonia a intrat în funcțiune la Kedzierzyn, la mijlocul anului 1973.
Fabrica a cărei capacitate nu a fost dezvăluită se bazează în întregime pe echipament polonez.

★

În Polonia sînt în curs de realizare planurile privind exploatarea depozitelor de săruri de potasiu din regiunea Puck Bay. Se apreciază ca detaliile de proiectare să fie finalizate pînă la sfîrșitul anului 1975.
În momentul de față, necesarul de săruri de potasiu este asigurat în întregime din import.

★

Societatea spaniolă SAFA montează la Blanes în Gerona o instalație pentru producerea anuală a 45 000 t hexametilamin diaminadipat.

★

Investițiile sînt evaluate la 602 mil. pta. și urmează a se realiza pînă în iunie 1974, cînd este planificată intrarea în producție.
În Japonia, Mitsui Petrochemical construiește o fabrică ce va produce hidrochinonă după o metodă nouă, descoperită de această societate, în colaborare cu combinatul de la Iwakuni —Otaka, ce îi aparține.
Procedeul denumit P—DI-PB poate folosi diferite materii prime, provenite de la fabricarea anilinei, după metoda convențională.
Fabrica cu o capacitate de 5 000t/an costă 1 550 mil. yeni (6 mil. dolari) și urmează să fie gata la sfîrșitul anului 1973.

★

PROSYNCHEM, oficiul polonez de inginerie de la Gliwice, a finalizat documentația de inginerie privind construirea unei instalații industriale de furfurol, cu o capacitate de ordinul a 3 000t/an la 5 000t/an.
Procedeul după care va lucra această fabrică a fost pus la punct de Institutul de Chimie ADAM MICKIEWICZ din Poznan, în colaborare cu inginerii de la Fabrica de hîrtie și celuloză din Swiecie, unde a fost experimentat la faza semiindustrială.

★

Producția industriei chimice franceze a crescut în anul 1972 cu 9,9%, așa după cum arată raportul publicat de Union des Industries Chimiques. De asemenea, exportul a crescut cu 15,4%-iar importul cu 12,5%.
Așa după cum se vede din tabelă, producția a crescut pentru toate produsele (mii tone).

	1971	1972
Acid sulfuric	3 900	4 110
Amoniac	640	676
Îngrășăminte complexe	7 773	7 850
Metanol	225	236
Etilenă	1 015	1 220
Propilenă	566	632
Benzen	371	383
Toluen	90	95
Xilen	134	152
Materiale plastice	1 765	2 100
Cauciuc sintetic	319	368

★

Institutul de chimie anorganică din Polonia a stabilit noi tehnologii de fabricare la scară industrială a hexametafosfatului de sodiu și a tripolifosfatului de sodiu, ambele produse importate pînă în prezent.
După introducerea în producție a acidului fosforic tehnic de înaltă puritate la Alwernia lîngă Cracovia, este planificată fabricarea a 1 000 t/an hexametafosfat de sodiu și 23 000t/an tripolifosfat de sodiu.

★

Societățile Veba Chemic și Lurgi au pus la punct, în comun, un sistem continuu de obținere a anhidridei maleice pure din produsul brut.
Noua metodă s-a dovedit a fi economică și se aplică într-o instalație industrială de 30 000 t/an pe care o construiește societatea VEBA. Calitatea produsului rezultat este mult superioară celei obținute după metoda convențională de distilare discontinuă.

★

În Iran la Shiraz, a fost dată în funcțiune prima fabrică de sodă din această țară. Capacitatea anuală de producție este de 50 000 t carbonat de sodiu și 10 000 t bicarbonat.
Construcția fabricii a fost realizată în colaborare cu PETROM, după o tehnologie românească, proiectarea aparținînd institutului IPRAN.
Este prevăzută dublarea capacității.

★

Societatea italiană Anchor a început producția poliamidimidelor în cadrul fabricii sale de la Dorn lîngă Milano.
Instalația cu o capacitate zilnică de 5 tone aplică un procedeu discontinuu, ce aparține societății nipone Hitachi și pe care aceasta l-a îmbunătățit în sensul obținerii unui produs cu viscozitate scăzută.
Poliamidimidele se folosesc ca produși de acoperire a conductorilor electrici, precum și ca materiale de bază pentru vopselele utilizate în mediu cu temperatură înaltă.

● ● ●

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Difuzia hidrocarburilor ușoare în zeolit 5A. Cu ajutorul unei metode gravimetrice au fost măsurate difuzivitățile unor hidrocarburi ușoare — etan, etilenă, propan, propenă, ciclopropan, *n*-butan, 1-butenă, *cis*-2-butenă și *trans*-2-butenă — în zeolitul Linde, 5A. Dependența de concentrație în sorbat a difuzivității în zeolit a fost interpretată pe baza neliniarității izotermelor de echilibru. Energiile de activare pentru difuzie sînt în strînsă corelație cu diametrul critic al moleculelor de sorbat, alți factori ca: masa moleculară, lungimea catenei sau tipul de legătură avînd numai o semnificație minoră.
Datele obținute sînt interpretate în lumina teoriei stării de tranziție a difuziei. Pentru molecule simple, această teorie poate oferi o prezicere cantitativ corectă a factorului preexponențial, de care depinde variația de temperatură a difuzivității în zeolit.
Sînt comparate difuzivitățile unor parafine ușoare în zeoliți 4A și 5A.

Ruthven, D. M., Derrah, R. I. și Longhlin, K. F., Can. J. Chem., **51**, nr. 21, noiemb. p. 3514—3519.

Spectrele de emisie ale benzenului, toluenului și xilenilor prin șoc electronic controlat. Șocul electronic este o metodă eficientă pentru excitarea moleculelor la presiuni scăzute, în fază gazoasă. Cercetările spectroscopice asupra ciocnirilor electron-moleculă au dus la spectre de emisie printr-o metodă de excitare diferită și au permis cunoașterea mecanismului ciocnirilor și fragmentărilor. În lucrare, sînt descrise spectrele de emisie ale benzenului, toluenului și xilenilor, sub excitație cu șoc electronic (60—300 eV). În toate cazurile, a fost observată o bandă caracteristică în regiunea 240—450 nm, datorită tranziției de la cea mai joasă stare de singlet excitată la starea electronică fundamentală. De asemenea, s-a observat o fotoemisie a speciilor de fragmente. S-a dedus că speciile excitate sînt produse prin procese monoelectronice. Totodată, au fost studiate intensitatea relativă și structura vibrațională a spectrelor și au fost discutate, în comparație cu cele ale spectrelor de fluorescență produse prin fotoexcitare.
Exemplele prezentate arată că metoda cu șoc electronic este adecvată pentru studiul stărilor excitate electronic.

Ogawa, T. O., Tsuji, M., Toyoda, M. și Ishibashi, N., Bull. Chem., Soc. Japan, **46**, nr. 9, sept. 1973, p. 2637—2642.

Solubilitatea olefinelor inferioare în dizolvanți organici cloruraţi. Pentru studierea cineticii reacției de hidroclorurare în fază lichidă a olefinelor au fost necesare date privind solubilitatea acestora în halogenurile de alchil corespunzătoare sau într-un dizolvant potrivit pentru studierea reacției.
S-a determinat solubilitatea etilenei și propilenei în 1,1,2,2-tetracloretan în intervalul 0—25°C, respectiv 0—50°C, precum și solubilitatea propilenei în clorură de izopropil în intervalul —30—0°C. Dependența solubilității etilenei și propilenei (în 1,1,2,2-tetracloretan) de presiunea parțială deasupra soluției, este în concordanță cu legea lui Henry. Căldurile de dizolvare pentru aceste olefine sînt de -3600 ± 200 cal/g.mol pentru etilenă și -3600 ± 100 cal/g.mol pentru propilenă în cazul dizolvării în 1,1,2,2-tetracloretan și -4300 ± 100 cal/g.mol pentru propilenă în cazul utilizării clorurii de izopropil. Pentru ambele cazuri se dau valorile variației entropiei de dizolvare.

Veliciko, S. M., Treger, I. A., Flid, R. M., J. Fiz. Himii, **47**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 2891—2892.

Stabilitatea și structura moleculelor fluorurilor metalice aflate în stare gazoasă. În lumina celor mai recente date științifice, obținute prin metodele spectrometriei de masă la temperaturi ridicate, electronografie, tehnica izolării matriciale, studiul moleculelor în cîmp electric și magnetic ș.a., se discută problema structurii moleculelor fluorurilor metalice, a stabilității legăturii Me—F și despre caracterul variației potențialului de ionizare a fluorurilor metalice aflate în stare de vapori în funcție de poziția metalului respectiv în tabloul periodic al elementelor. Problemele teoretice expuse, prezintă un considerabil interes practic, legat de extinderea utilizărilor derivaților metalici ai fluorului.

Cearkin, O. P., J. Neorg. Him., **18**, nr. 9, sept. 1973, p. 2307—2315.

Umectabilitatea cu apă a suprafețelor de cupru și de politetrafluoretilena — Influența condițiilor mediului înconjurător. Cunoașterea unghiurilor de contact a lichidelor, la punctele lor de fierbere, în echilibru cu vaporii lor sau în condițiile de lucru, are importanță practică în diferite procese de inginerie chimică, ca: distilarea, evaporarea, fierberea și condensarea, în special în ceea ce privește stabilitatea filmelor de lichid în asemenea condiții. Cu o aparatură specială s-au măsurat unghiurile de contact al apei, la punctul de fierbere pe cupru și politetrafluoretilenă, la presiuni între 10 și 770 torr. Rezultatele obținute sînt comparate cu cele indicate în literatură pentru unghiurile de contact între apă și diferite suprafețe, în variate condiții de medii. Se conclude că domeniul larg de unghiuri arătate în literatură nu este datorit numai impurităților sau oxidării, ci și unui strat de vapori de apă adsorbiți pe suprafața solidă.

Boyes, A. P. și Ponter, A. B., Chem. Ing. Tech. **45**, nr. 21, noiemb. 1973, p. 1250—1256.

Cinetica procesului eterogen de condensare aldolică a *n*-butiraldehidei în apa, cu catalizatori bazici. Condensarea aldolică a *n*-butiraldehidei duce, în funcție de condițiile de reacție, fie la 2-etil-3-hidroxihexanal, fie la 2-etilhexenal; ea este efectuată, deobicei, prin cataliză bazică cu hidroxid de sodiu. Studii cinetice au fost publicate numai pentru condensarea omogenă, în soluții apoase foarte diluate sau în amestecuri de solvenți (apă-alcool). Interesul reacției în dispersii aproape concentrate necesită însă cunoașterea cineticii eterogene.
S-a studiat condensarea aldolică a *n*-butiraldehidei, folosind drept catalizator soluții apoase 0,5—2,5 m de NaOH. Prin deshidratare spontană rezultă direct 2-etilhexenal. Condițiile de lucru au fost: presiunea atmosferică, temperaturi de 20 pînă la 40°C, diferite raporturi de volume ale celor două faze și diferite viteze de agitare. Se propune și se discută un model al procesului eterogen. După acest model, reacția are loc numai în faza apoasă. Măsurătorile cinetice efectuate în soluția apoasă indică ordinul de reacție unu, în raport cu aldehida.

Beltrame, P., Solinas, V. și Torrazza, S. Chim. Ind. (Milano) **55**, nr. 10, dec. 1973, p. 785—788.

Aplicarea cineticii de reacție în cercetarea stabilității. Sînt descrise rezultatele unor cercetări de cinetică de reacție efectuate asupra a două soluții, o suspensie și tablete de medicamente. S-a constatat că în toate cazurile, prin reprezentarea grafică (log. $k = f(1/T)$, rezultă cîte o dreaptă care permite calculări prealabile. Pentru verificarea metodei, au fost comparate valorile calculate și cele de analize; concordanța este satisfăcătoare.
Concluziile care pot fi trase din rezultatele cercetărilor de cinetică de reacție arată o serie de avantaje ale metodei, în special faptul că încă din faza de dezvoltare a unui preparat se pot obține indicații exacte cu privire la stabilitatea acestuia.

Grimm, W. și colab., Pharm., Ind. **35**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 733—736.

Cataliză cu săruri de mangan în autooxidarea ciclohexanonei. Deși autooxidarea ciclohexanonei este un proces important în producerea acidului adipic, rolul catalizatorilor metalici în reacția de autooxidare nu este încă bine lămurit.

În continuarea studiilor asupra autooxidării ciclohexanonei cu săruri de cobalt, autorii au cercetat efectul sărurilor de mangan asupra acestui proces. Ei au constatat că, cu săruri de mangan, viteza de autooxidare a ciclohexanonei crește în prezență de acid acetic, fiind cam de o sută de ori mai mare decît viteza-limită de oxidare; ea nu este însă atît de puternic influențată de concentrația în săruri de mangan. Etapa determinantă de viteză este oxidarea ciclohexanonei, care este de ordinul unu în raport cu ciclohexanona, dar independentă de concentrația de ioni manganoși. Faptul că viteza de oxidare crește în prezență de acetați alcalini duce la concluzia că oxidarea ciclohexanonei cu ioni manganoși este precedată de formarea de enoli, drept intermediari. Un efect sinergetic remarcabil a fost observat în amestec de acetați de mangan și de cobalt, precum și în amestec de acetați de mangan și de nichel. Este discutată formarea produselor de oxidare.

Kamiya, Y. și Kotake, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, nr. 9, sept., 1973, p. 2780—2784.

Reacția *n*-butanolului cu amoniacul în prezența catalizatorilor de cobalt, nichel și fier. Deoarece nu există informații referitoare la folosirea catalizatorilor de cobalt în reacția de cianurare a alcoolilor alifatici cu amoniac, s-a studiat reacția respectivă în prezența acestui tip de catalizator, comparîndu-le activitatea cu cea a nichelului și fierului pe suport și punîndu-se în evidență particularitățile desfășurării reacției de cianurare în prezența acestora.

Se prezintă: influența condițiilor de lucru (temperatură 170—320°C, viteză volumară 400—3200 ore^{-1}, raport molar alcool: amoniac =1:1—1:7) asupra reacției *n*-butanolului cu amoniacul cu formare de butironitril, stabilitatea funcționării catalizatorului Co-ThO_2-MgO-kiselgur; compoziția gazului rezidual în timp; selectivitatea procesului pe diferiți catalizatori de Co; dependența de temperatură a gradului de transformare a *n*-butanolului, dependența K de T^{-1} și modificarea compoziției produșilor de reacție, funcție de temperatură la folosirea catalizatorilor de Co, Ni, Fe. Rezultatele obținute arată posibilitatea efectuării reacției pe toți acești catalizatori, activitatea catalitică crescînd în ordinea Fe, Co, Ni. Pentru toți catalizatorii studiați, gradul de transformare a alcoolului și compoziția produșilor de reacție depind de temperatura de lucru și de viteza volumară.

Grișin, G. A., Mitina, S. B., Kriukov, I. B., Novak, F. I., Bașkirov, A. N., Neftehimia, nr. 5, sept.-oct. 1973, p. 729—732.

Bazele fizico-chimice ale cataliziei micelare. De cercetarea în domeniul influenței substanțelor tensioactive asupra cineticii reacțiilor organice în mediu apos, așa cum este cvasitotalitatea reacțiilor biologice, se ocupă, în ultimul timp, o ramură nouă a fizico-chimiei organice — cataliza micelară. Se prezintă stadiul actual al cunoașterii legilor fizico-chimice în cataliza micelară. O atenție deosebită se acordă explicării legilor cinetice ale reacțiilor chimice care au loc în prezența substanțelor tensioactive și stabilirii rolului principalilor factori care duc la modificarea vitezei de reacție în prezența miceliilor: concentrarea, orientarea, modificarea pK a reactanților, modificarea caracteristicilor mediului.

Pentru analiza acestor factori este obligatorie cunoașterea structurii miceliilor și a legilor formării acestora și a interacțiunii cu celelalte substanțe dizolvate. Pentru aceasta, se prezintă proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor apoase a substanțelor tensioactive. Fenomenele cinetice studiate sînt exemplificate pe reacții diverse.

Articolul are 113 referințe bibliografice.

Berezin, I. V., Martinek, K., Iațimirskii, A. K., Usp. Himii, **42**, nr. 10, oct. 1973, p. 1729—1756.

Cercetarea activității catalitice a aliajelor titan-nichel în procesele de hidrurare în fază lichidă. S-a cercetat activitatea catalitică a aliajelor Ti-Ni, obținute pe cale electrochimică din soluții de sulfați și avînd un conținut de 1—12% Ti. În urma cercetării experimentale a reacției de hidrurare a acidului maleic cu hidrogen gazos, s-a constatat că activitatea catalitică maximă o au aliajele cu un conținut de 5—7% Ti. Se presupune că la aceste conținuturi de titan, în aliajele cercetate apare compusul intermetalic $NiTi_2$, care activează procesul de hidrurare.

Presnov, V. A., Pervii, E. N., Voloșin, A. G., Sofronkova, A. N. și Koroleva, S. V., Ucr. Him. J., **39**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 1134—1136.

INGINERIE CHIMICĂ

Noutăți din tehnica uscării. Sînt descrise aparaturile care reprezintă noutăți reale sau modificări esențiale față de modelele cunoscute din tehnica uscării aparate de contact în strat subțire cu funcționare continuă, uscătoare orizontale cu rotație lentă și funcționare continuă, uscătoare de contact cu vid și funcționare discontinuă, uscătoare cu vid, cu funcționare continuă, uscătoare cu tambur, uscătoare cu strat turbulent, uscătoare cu măcinare, uscătoare cu pulverizare.

Klocke, H. J. și Stockburger, D., Chem. Ind., **25**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 708—712.

Spargerea emulsiilor în evaporatoare cu strat subțire. Pe lîngă procedeele chimice și, mai ales, în cazurile cînd emulsiile sînt foarte diferite sau conțin cantități mari de ulei, spargerea emulsiilor în evaporatoare cu strat subțire este aplicată cu succes. Spargerea termică se efectuează fără adaos de chimicale, numai prin evaporarea apei. În modul acesta — independent de conținutul în ulei, natura emulgatorului și gradul de impurificare — aproape toate emulsiile sînt separate în apă curată care reintră în canalizare și un ulei uzat, concentrat, care poate fi valorificat prin ardere. Se dă descrierea unei instalații industriale cu evaporator cu strat subțire pentru spargerea emulsiilor, indicîndu-se, totodată, productivitatea și consumurile specifice.

Grüter, H., Chem., Ind. **25**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 729—731.

Optimizarea procesului de aminare a alcoolilor aciclici în prezența catalizatorilor de fier sub presiune de hidrogen — amoniac. Cu ajutorul metodelor statistice de planificare a experimentelor s-a efectuat optimizarea procesului de aminare a alcoolilor aciclici, după exemplul ciclohexanolului.

Se dau matricele planificărilor și rezultatele obținute în cele trei serii de experiențe. Condițiile optime stabilite pentru aminarea alcoolilor aciclici în prezența catalizatorilor de fier sub presiune de hidrogen — amoniac de 50 ata. sînt următoarele: temperatură 315°C, conținutul amoniacului în amestecul gazos inițial 64%, viteza de alimentare a alcoolului 3600 g/1,oră (36 moli/1. oră), viteza liniară 2,5 cm/s. În aceste condiții, gradul de transformare a alcoolului la amine a atins valoarea de 88,5%, din care aminele primare reprezintă 95%.

Kliger, G. A., Bașkirov, A. N., Polak, L. S., Cervocikin E. N., Marcevskaia, E. V. și Lesik, O. A., Neftehimiia, **13**, nr. 5, sept.-oct. 1973, p. 723—728.

Relații între transfer de căldură și transfer de impuls în evaporatoare circulare. Metode de calcul pentru evaluarea unor evaporatoare cu circuit natural de lichid, nu se cunosc încă din cauza mecanismului complex al transferului de căldură în timpul fierberii, nelămurit suficient, și a varietății de parametri care intervin la asemenea evaporatoare. În lucrare s-au studiat pe cale experimentală transferul de căldură și curgerea în evaporatoare mono- și multitubulare în vederea discutării posibilităților de trecere a rezultatelor la sisteme mono- și multitubulare.

Studiile de evaporare au fost efectuate pe un evaporator monotubular și pe un evaporator cu 30 de tuburi de evaporare, folosindu-se drept lichid, apă și soluții apoase de NaCl și $CaCl_2$ cu concentrații E = 0,1 și 0,2; transferul de căldură pe unitate de suprafață a fost variată între 20 și 50 kW/m^2, presiunea vaporilor, între 1 și 2 barr, iar nivelul aparent al lichidului, între 30 și 130%. Rezultatele obținute au arătat că evaporatorul monotubular nu reprezintă un model similar al evaporatorului multitubular, deși geometria tuburilor de evaporare este aceeași. Aceasta a fost atribuită influenței reciproce a schimbului de căldură și de impuls, la convecția liberă. Reprezentările modelare au putut fi stabilite cantitativ prin considerații de energie. Valorile de transfer de căldură pentru evaporatoarele mono- și multitubulare sînt în concordanță numai pentru un nivel aparent de lichid de 100%.

Bergemann, U. J., Chem. Ing. Tech., **45**, nr. 21, noiemb. 1973, p. 1238—1244.

Determinarea vitezei de clorurare a materialelor în aparate de barbotare cu săruri topite. Clorurarea materiilor prime anorganice se aplică în vederea obținerii unui mare număr de derivați cloruranți, în special pentru producerea compușilor utilizați în electroliza magneziului,

titanului, a clorurilor pămînturilor rare ş.a. Pe baza datelor experimentale, s-a calculat viteza de absorbţie a clorului din bulele individuale de gaz, în aparate de clorurare prin barbotare în săruri topite, procesul fiind condus pînă la absorbţia totală a fazei gazoase. Au fost deduse ecuaţiile pentru determinarea timpului de contact necesar între bulele de clor şi topitura clorurată. Calculele teoretice au fost verificate experimental folosind un aparat de clorurare pentru producerea tetraclorurii de titan.

Tarat, E. A., Baibakov, D. P. şi Bezukladnikov, A. B., Izv. Vîşşih Ucebn . Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 10, 1973, p. 1543—1546.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia germaniului cu amine din soluţii fluorhidrice. S-a cercetat extracţia germaniului cu amine [Am] (tri-*n*-octilamina, dibenziloctilamina, tribenzilamina) din soluţii de acid fluorhidric. S-a stabilit că germaniul se extrage cu ajutorul aminelor sub forma complexului $[(AmHF)_{p-1}\ AmH]_2GeF_6$. Prin capacitatea lor de extracţie faţă de germaniu, aminele se dispun în următoarea serie: tri-*n*-octilamina > dibenziloctilamina > tribenzilamina. Extracţia germaniului are loc în condiţii optime la concentraţii mici de HF (0,2—0,5 mol/l), valorile mai mari ale aciditătilor fiind indicate pentru amine cu o capacitate de extracţie mai mică.

Vasiutinski, A. I., Kisel, N. A., Varlamova, N. M. şi Kunşenko, J. V., J. Neorg. Him., **18**, nr. 9, sept. 1973, p. 2479—2481.

Reacţia cromiţilor de cobalt şi de nichel cu hidrogenul sulfurat. S-au cercetat cinetica şi transformările de fază care au loc în timpul reacţiei de sulfurare cu H_2S a cromiţilor de cobalt şi de nichel şi, de asemenea, a oxizilor de crom, cobalt şi nichel la diferite temperaturi, cuprinse între 200 şi 1250°C. S-a stabilit că prin sulfurarea $CoCr_2O_4$ şi $NiCr_2O_4$ se formează tiocromiţii corespunzători, $CoCr_2S_4$ şi $NiCr_2S_4$, reacţia nefiind totală, chiar la temperaturi de lucru ridicate. Prin tratarea cu H_2S a oxizilor Cr_2O_3, CO_3O_4 şi NiO se obţin, corespunzător, Cr_2S_3, CO_3S_4 şi α-$Ni_{1-x}S$, reacţiile fiind totale pentru oxizii de cobalt şi nichel la temperatura de 500°C, iar pentru oxidul de crom — la 1250°C.

Kalmuţkaia, V. A. şi Lisneak, S. S., Ucr. Him. J., **39**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 1089—1092.

Procesul de formare a $Mg_2P_2O_7$ prin deshidratarea $MgHPO_4 . 3H_2O$. Fosfaţii cu magneziu, cu diferite grade de substituţie, se utilizează drept luminofori, lianţi, microîngrăşăminte ş.a. S-a cercetat procesul de formare a pirofosfaţilor de magneziu prin deshidratarea termică a $MgHPO_4 . 3H_2O$, stabilindu-se că procesul începe la temperaturi de peste 130°C. Cea mai mare cantitate de apă (3 moli) se îndepărtează la 130—300°C, iar restul, de 0,5 moli apă, între 300 şi 580°C. În cazul unei încălziri rapide a produsului iniţial (5,1 grade/min), îndepărtarea apei are loc într-o singură etapă. Oricare ar fi mecanismul procesului, produsul final al deshidratării il constituie $Mg_2P_2O_7$.

Şcegrov, L. N., Dziuba, E. D. şi Pecikovski, V. V., Neorg. Materiali, **9**, nr. 10, oct. 1973, p. 1783—1787.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Studiul sistemului ternar In-S-Se. S-a cercetat sistemul ternar In-S-Se, care prezintă unele caracteristici interesante pentru tehnica semiconductorilor. Au fost construite diagramele de echilibru ale secţiunilor In_2S_3-Se şi In_2Se_3-S şi s-au delimitat zonele de cristalizare primară ale sistemului ternar In-S-Se. Cel mai întins domeniu de cristalizare îl ocupă soluţiile solide de forma $In_2(S, Se)_3$, care ocupă 55,6% gravimetrice, din suprafaţa totală a triunghiului.

Rustamov, P. G. şi Melikova, Z. D., Neorg. Nat., **9**, nr. 10, oct. 1973, p. 1673—1676.

Influenţa adaosurilor de HJO_3 asupra cristalizării iodatului de litiu din soluţii apoase. Cristalele cu structură hexagonală ale iodatului de litiu $LiJO_3$ prezintă un deosebit interes pentru electronica modernă, avînd o seamă de proprietăţi optice, foto şi piezoelectrice speciale. În vederea obţinerii unor cristale cu o structură cît mai perfectă şi de mare puritate, s-a cercetat procesul de cristalizare a $LiJO_3$ din soluţii apoase, prin evaporare liberă, la temperaturi cuprinse între 40 şi 70°C. S-a constatat că în prezenţa unor adaosuri de circa 10% în greutate de HJO_3 (faţă de concentraţia $LiJO_3$ din soluţie), la temperaturi de 35—40°C, are loc formarea unor cristale mari de $LiJO_3$, cu o puritate ridicată şi cu proprietăţi optice superioare.

Arhipov, S. M., Kazminskaia, V. A., Kidearov, V. I. şi Miţniţki, P. L., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk., S.S.S.R., Ser. Him., nr. 9, 1973, p. 39—43.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Obţinerea unor materiale ceramice folosind drept materie primă nămolul roşu din industria aluminei. S-a cercetat valorificarea nămolurilor roşii-deşeu din producţia aluminei pe linia obţinerii sticlei şi a unor produse ceramice. Pentru cercetări s-a folosit un nămol roşu de compoziţia: 18,6 % SiO_2; 11,13% Al_2O_3; 19,32% Fe_2O_3; 0,82% FeO; 33,43% CaO; 3,96% TiO_2; 3,8% Na_2O; 8,9% P.C. S-au dozat şarje cu adaosuri de 20 şi 25% nisip, care s-au tratat termic la temperaturi de circa 900°C, obţinîndu-se o sticlă cu caracteristici chimice, mecanice şi termice corespunzătoare.

Beretneva, K. I., Serpeninova, T. E. şi Logvinenko, A. T., Izv. Sibir. Otd. Akad., Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 9, 1973, p. 120—123.

Rolul transformărilor polimorfe ale bioxidului de siliciu în procesul de sinteză industrială a carburii de siliciu. Se prezintă cele mai noi concepţii teoretice, relativ la procesele de polimorfism termic, care au loc în SiO_2 în decursul procesului de sinteză a carburii de siliciu bazată pe reacţia dintre SiO_2 şi cărbune. Pe baza cercetărilor roentgenografice s-au delimitat temperaturile transformărilor polimorfe ale SiO_2 şi s-a stabilit că procesul de sinteză a SiC decurge în două etape distincte: 1) vaporizarea SiO_2; 2) absorbţia SiO_2 în stare de vapori în carbon, urmată de reacţia de formare a SiC. Studiul teoretic al reacţiei de sinteză a carburii de siliciu tehnice a scos în evidenţă necesitatea stabilirii riguroase a porozităţii şarjelor iniţiale.

Wozniak, K., Chemik., **26**, nr. 9, 1973, p. 348—351.

Sinteza şi proprietăţile lianţilor fosfomagnezieni şi ai derivaţilor obţinuţi prin tratamentul lor termic. Pe baza reacţiei de policondensare termică între un amestec de acid fosforic şi $Mg(OH)_2$, la un raport P_2O_5: MgO = (6—11): 1, a fost obţinută o nouă categorie de lianţi anorganici fosfomagnezieni. Studiul sistemului MgO—P_2O_5—H_2O a arătat că proprietăţile de liant ale compuşilor ce se formează în cadrul sistemului arătat, depind într-o mare măsură de temperaturile de formare ale acestora. Astfel, la un raport P_2O_5: MgO = 6 : 1, la temperaturi pînă la 300°C, are loc formarea unor anioni polimerizaţi orto- şi pirofosfatici. La temperaturi cuprinse între 400 şi 500°C, în sistem are loc o cristalizare parţială, cu formare de tetrametafosfat de magneziu, iar la temperaturi de 600—900°C, apar o serie de polifosfaţi complecşi, cu structură de sticlă.

Kuzmenkov, M. I., Pecikovski, V. V. şi Buraia, I. T. Izv. Vîşşih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him, Tehnol., **16**, nr. 10, 1973, p. 1551—1553.

CHIMIE ORGANICĂ

Influenţa mediului asupra cineticii transesterificării acrilatului de etil cu alcool *n*-butilic în prezenţa cationitului KY-2. S-a studiat influenţa mediului de reacţie în procesul de transesterificare a acrilatului de etil cu alcool *n*-butilic, în prezenţa cationitului KY-2, folosind ca dizolvanţi: tetrahidrofuran, eter dipropilic, dioxan, heptan, nitropropan, nitroetan, nitrometan.

Se prezintă: influenţa dizolvantului, a constantei dielectrice şi asorbţiei asupra constantei de viteză şi energiei de activare, dependenţa sorbţiei dizolvantului pur de cantitatea de cationit KY-2, dependenţa constantei de viteză a reacţiei de cantitatea de catalizator, dependenţa constantei de viteză de constanta dielectrică a dizolvantului şi în diferiţi dizolvanţi de temperatură. Viteza reacţiei scade pe seama solvatării grupelor active ale cationitului şi $C_4H_9OH_2^+$ în dizolvanţii cu sarcină electrică negativă localizată la atomul de oxigen. La folosirea dizolvanţilor cu polaritate mare cu o capacitate mică de solvatare

față de cationit, activitatea catalizatorului crește mult. Creșterea vitezei reacției este legată de creșterea cantității de butanol sorbite.

Reihsfeld, V. O., Filipov, N. A., Iavșiț, G. P., J. Prikl. Himii, **46**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 2453—2456.

Influența oxigenului și a apei asupra dehidrociclizării-C_6 a *n*-octanului. Oxigenul și apa modifică orientarea dehidrociclizării-C_6 a *n*-octanului, în prezență de 0,3% Pt/Al_2O_3 la 450°C și 5—20 atm., în sensul formării de cantități mai mari de etilbenzen.
S-a studiat structura electronică a *n*-octanului în conformația în care atomii de carbon 1— și 4— ; 5— și 8— se eclipsează unul pe celălalt. La trecerea *n*-octanului din conformație transoidă în cea eclipsată, se mărește sarcina electrică negativă a tuturor atomilor de carbon din moleculă, păstrîndu-se caracterul repartizării: sarcinile electrice negative maxime fiind la atomii de carbon ai grupelor metil, iar sarcini electrice negative minime la legăturile C—C.
Modificarea orientării reacției este condiționată, probabil, de doi factori: creșterea capacității electrodonoare a platinei, în urma adsorbției apei de către suportul catalizatorului de Al-Pt, precum și de caracterul repartizării densității electronice în molecula *n*-octanului.

Giumaliev, A. M., Udalțova, E. A., Levițkii, I. I., Stancevici, I. V., Mihacev, H. M., Izv. Akad. Nauk SSSR, Seria Him. nr. 10, oct. 1973, p. 2252—2256.

Influența substituentului asupra reactivității și selectivității hidrogenării grupării etilenice pe catalizator de Ni. Hidrogenarea hidrocarburilor etilenice pe catalizatori de nichel scheletic decurge, cu unele excepții, ca o reacție de ordinul zero, raportat la substrat. Reacția se intensifică cu creșterea presiunii hidrogenului și nu este frînată de produșii de reacție. Viteza de hidrogenare a grupării etilenice depinde de structura substituentului din poziția vinilică și, practic, nu depinde de structura substituentului din poziția alilică. Acest fapt arată influența conjugării legăturii C=C cu substituentul alăturat. Selectivitatea hidrogenării într-un amestec binar se apreciază, în special, cu ajutorul factorului de adsorbție. La înlocuirea radicalului alilic sau ciclohexilic cu radicalul fenilic, coeficientul de adsorbție și viteza de hidrogenare a hidrocarburii etilenice se modifică simbatic. Introducerea grupării naftil îngreuiază activarea hidrogenului și simbaticitatea este perturbată.

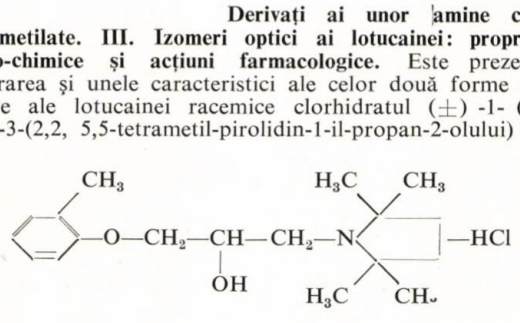
Freidlin, L. H., Nazarova, N. M., Abduraimova, M. A., Serbakova, S. E., Neftehimia, **13**, nr. 5, sept.-oct. 1973, p. 635—642.

Sinteza și unele transformări ale 4-fenoxibutilmercaptanului. În vederea sintetizării unor adaosuri folosite pentru ameliorarea caracteristicilor uleiurilor lubrifiante, s-a cercetat sinteza unor noi derivați ai butilmercaptanului. Produsul de bază, 4-fenoxibutilmercaptanul, s-a obținut prin reacția dintre 4-fenoxibutilbromură și tiouree, urmată de descompunerea cu NaOH a sării de tiouroniu rezultate. Pornind de la acest compus, s-a sintetizat 10 derivați noi, care nu sînt descriși în literatură, făcînd parte din categoria sulfurilor (de ex. ariloxibutilaminometilsulfuri). Unii dintre derivații sintetizați prezintă o eficiență remarcabilă ca adaosuri anticorosive pentru uleiurile lubrifiante.

Nazarov, S. I., Ahmedov, S. T. și Kuliev, A. B., Izv. Vîșșih Ucebn. Zavadenii, Him. i Him. Tehnol., **16**, nr. 10, 1973, p. 1530—1532.

MEDICAMENTE

Derivați ai unor amine ciclice tetrametilate. III. Izomeri optici ai lotucainei: proprietăți fizico-chimice și acțiuni farmacologice. Este prezentată separarea și unele caracteristici ale celor două forme optic active ale lotucainei racemice clorhidratul (±) -1- (*o*-toloxi)-3-(2,2, 5,5-tetrametil-pirolidin-1-il-propan-2-olului) :



În privința acțiunii lor farmacologice, s-a constatat că: ambele forme optic active au aceeași acțiune de anestezie locală ca și racematul; izomerul (+) este mai toxic decît izomerul (—) și este mai activ asupra sistemului cardiac. Poziția intermediară ocupată de racemat în privința conducției aterioventriculare se datorește, probabil, izomerului (+) — lotucaină, care este mult mai puternic cardiotoxic.

Ferrero, E., Manzoni, L., Dall'Asta, L. și Pedrazzoli, A., Arzneim.-Forsch. (Drug. Res.), **23**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 1596—1598.

Sinteza de hidrazide ale acizilor 2-pirazolin-4-ditiocarboxilici. Au fost sintetizate tiohidrazide ale acizilor 2-pirazolin-4-ditiocarboxilici de la care, prin tratare cu compuși carbonilici și cu formamidă, s-au obținut o serie de derivați. Se prezintă caracteristici și date analitice ale acestora, precum și rezultate ale examenelor preliminare, efectuate *in vitro*, în vederea determinării activității lor antimicrobiene.

Auzzi, G. și Papini, P., Bull. Chim. Farm., **112**, nr. 8, aug. 1973, p. 521—528.

Progrese în chimia substanțelor anestezice (1961—1971). Se face o sinteză a celor mai însemnate lucrări apărute în ultimii 10 ani, referitoare la chimia substanțelor anestezice.
Se prezintă substanțele anestezice aparținînd diferitelor clase de substanțe organice, precum și corelațiile dintre structură și activitatea fiziologică: compuși cu grupări aminice și carbonilice (esteri ai aminoalcoolilor, aminoamide, amide ale aminoacizilor, esteri ai aminoacizilor, carbamați, aminocetone); compuși avînd în moleculă o grupare funcțională (amide, amidine, derivați de guanidină, izotiuroniu, amine, compuși fără atomi de azot, polieteri). Se discută și datele de literatură referitoare la mecanismul acțiunii anestezicelor. Articolul are 411 referințe bibliografice.

Cerkasova, E. M., Prianișnikova, N. T., Bogatkov, V. S. Erkomașvili, G. S., Usp. Himii, **42**, nr. 10, oct. 1973, p. 1893—1919.

COLORANȚI

Coloranți pentru preparate cosmetice. Sînt prezentate dispozițiile legale în vigoare în unele țări cu privire la coloranții utilizați în cosmetică. În continuare, sînt discutați coloranții pentru diferite produse cosmetice; rujuri de buze, pudre, farduri, cosmetice pentru ochi, coloranți pentru lacuri de unghii, ape de gură, paste de dinți, preparate de baie, săpunuri, parfumuri, păr etc.

Aeckerle, P. Seifen-Öle-Fette-Wachse, **99**, nr. 23, noiemb. 1973. p. 659—664.

Cercetări cu privire la coloranți cationici pentru fibre acrilice. I. Coloranți cationici derivați de la 2-aminotiazol și 2-aminobenztiazol. Sînt prezentate sintezele și unele caracteristici fizice, chimice și tinctoriale (rezistență, curbe de saturare, viteză de vopsire) ale unor coloranți tiazolici și benztiazolici aplicați ca derivați cationici pentru fibra acrilică Leacril 16. Curbele de saturare și curbele de viteză de vopsire sînt discutate în legătură cu structura chimică a coloranților respectivi.

Alberti, G., Cerniani, A. și Seu, G., Chim. Ind. (Milano), **55**, nr. 10, oct. 1973, p. 801—806.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Raportul molar al reactanților la sinteza nitrobenzenului. Tehnologia de obținere a nitrobenzenului prin nitrarea benzenului cu acid azotic în exces prezintă o serie de inconveniente. S-a studiat ca atare, obținerea nitrobenzenului, lucrînd cu un exces de benzen. Unul din principalii factori care determină valoarea optimă a excesului de benzen este cantitatea de acid azotic din nitrobenzen, care se prelucrează în continuare cu acid sulfuric. S-a studiat, în condiții de laborator și industriale, dependența conținutului de HNO_3 din nitrobenzen și a prelucrării cu acid sulfuric de excesul de benzen.
Rezultatele obținute au indicat un exces optim de benzen de 3—5%. În aceste condiții, a scăzut simțitor și conținutul

de dinitrobenzeni din nitrobenzenul obținut (de la 0,18—0,20% la 0,06—0,08%), corespunzînd astfel normelor internaționale.

Stein, A. L., Sved, V. S., Aronov, G. S., ș.a.; Him. Promîșl., nr. 10, oct. 1973, p. 737—738.

Recuperarea anhidridei piromelitice din produsele de oxidare a *o*-xilenului la anhidrida ftalică. La producerea anhidridei ftalice prin oxidarea catalitică cu aer a *o*-xilenului, rezultă subproduse mai ușoare (CO, CO_2, H_2O, anhidridă maleică) și produse de oxidare cu mase moleculare mai mari, formate mai ales din anhidridă trimetilenică și dianhidridă piromelitică. Recuperarea acesteia din urmă prezintă interes industrial.

Au fost studiate condițiile de recuperare a dianhidridei piromelitice, folosind complexarea cu o hidrocarbură aromatică. În acest scop, au fost testate numeroase hidrocarburi mono- și policiclice, în special *o*-xilenul, naftalina, tetralina și antracenul. Deosebit de eficace s-a dovedit complexarea cu tetralina, la 200°C, care permite obținerea unei dianhidride pirometilenice de mare puritate și cu randament ridicat (86%).

Casellato, F. și Girelli, A., Chim., Ind. (Milano), **55**, nr. 10, oct. 1973, p. 778—780.

Conjunctura pieții și tendinței de dezvoltare în producția metanolului. Se prezintă dezvoltarea pe plan mondial a capacităților de producție a metanolului și date statistice privind evoluția producției și a consumului de metanol în diferite țări ale lumii. Se constată o creștere intensă a producției de metanol în toate țările industrializate, legată în special de creșterea mondială a producției de formaldehidă, peste 50% din cantitatea totală de metanol fabricată pe plan mondial servind pentru producerea formaldehidei. Din analiza resurselor de materii prime folosite pentru fabricarea metanolului, rezultă că în prezent se utilizează practic în exclusivitate gazul metan și produsele petroliere. Se dă o analiză economică comparativă a costurilor de producție în Europa și S.U.A. și se prezintă date privind perspectiva dezvoltării producției de metanol.

Nowak, H. și Misiuwianec, M., Chemix, **26**, nr. 9, 1973, p. 336—342.

Perspectivele dezvoltării producției de acetilenă din hidrocarburi. Perspectiva dezvoltării producției de acetilenă și a prelucrării ei industriale, în principal pentru fabricarea de clorură de vinil, acetat de vinil, acrilonitril, acetaldehidă, depinde în mare măsură de indicatorii tehnico-economici ai produselor enumerate, comparativ cu indicatorii analogi pentru aceiași produși obținuți din alte materii prime și, în special, din etilenă.

S-au făcut calcule comparative ale cheltuielilor de producție la obținerea acetilenei, etilenei și produșilor de prelucrare a acestora. Prețul de cost s-a apreciat ținînd cont de prețul de cost al materiei prime (gaze naturale, petrol, benzine primare) și energiei. Calculele au arătat obținerea de avantaje economice însemnate în cazul folosirii pentru obținerea acetaldehidei, a acidului acetic și acetatului de vinil din etilenă. Indicatorii tehnico-economici, în cazul obținerii clorurii de vinil din acetilenă, au fost apropiați de cei obținuți în cazul folosirii etilenei ca materie primă. Se prezintă metodele de perspectivă (metoda plasmo-chimică, folosirea hidrocarburilor lichide ca materii prime) pentru obținerea acetilenei, materie primă pe baza căreia se va putea dezvolta, în viitor, producția de clorură de vinil.

Problema alegerii materiei prime pentru sinteza clorurii de vinil trebuie să se rezolve, de la caz la caz, ținînd cont de datele concrete existente.

Kocierghin, N. A., Lahmanciuk, L. S., Mușii, R. I., Ferd, V. L., Haitun, A. D., Him. Promîșl., nr. 10, oct. 1973, p. 741—743.

CHIMIE ANALITICĂ

Cromatografie gaz-solid pe cationiți macroreticulari. Schimbătorii de ioni macroreticulari sînt similari polimerilor poroși. Ei au o mare suprafață specifică și sînt stabili din punct de vedere termic și mecanic. Rășinile macroreticulare s-au dovedit a fi adecvate pentru studierea influenței cationului de metal asupra comportării de reținere a compușilor în cromatografia gaz-solid.

În studiu, s-au folosit diferite forme de ioni metalici ale cationitului macroreticular Amberlyst 15 care s-au folosit ca umpluturi pentru cromatografe gaz-solid, în vederea separării unor varietăți de hidrocarburi. Sînt suficiente coloane scurte, chiar la temperaturi peste punctele de fierbere ale compușilor care trebuie separați. Indicii de reținere se corelează cu mărimea și structura electronică a cationului rășinii. S-a observat că în cazul metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase indicii de reținere la compușii aromatici cresc cu mărimea cationului; în forma argint, rășina reține puternic compușii aromatici și olefinici și separă izomerii geometrici ai olefinelor. Sînt studiate, de asemenea, influența suprafeței specifice și a mărimii probei asupra duratei de reținere, comportarea diferitelor hidrocarburi, eficiența și stabilitatea termică a variatelor forme de cationit.

Hirsch, R. F., Stober, H. C., Kowblansky, M., Hubner, F. N. și O'Connell, A. W., (London), Anal. Chem., **45**, nr. 12, oct. 1973, p. 2 100—2 105.

Determinări cantitative de citostatice alchilate pe plăci de cromatografie pe strat subțire cu 4-piridincarboxaldehid-2-benzotiazolilhidrazonă. Este descrisă o metodă pentru determinarea spectrofotometrică cantitativă a unor citostatice alchilate pe plăci de cromatografie pe strat subțire, folosindu-se drept reactiv 4-piridincarboxaldehid-2-benzotiazolilhidrazonă (PBH). După încălzirea plăcilor timp de 20 minute, peste o baie de acetofenonă, la 200°C, urmată de stropire cu trietilamină, apar pete de culoare roșie, stabilă, a căror intensitate este determinată spectrofotometric.

Sînt discutate spectrele, desfășurarea funcțiilor de extincție, dependența reacției de culoare de temperatură, agentul de sorbție, influența acetofenonei, reproductibilitatea și sensibilitatea reacției.

Funcțiile de extincție obținute arată că, la majoritatea substanțelor studiate, limitele de identificare se găsesc între 0,33 și 140 nmol. Ele nu sînt liniare, dar pot deveni liniare, dacă valorile inverse ale extincțiilor sînt exprimate în funcție de valorile inverse ale cantităților de alchilat (1/E față de 1/S), respectiv dacă se reprezintă raportul între cantitatea de alchilat și valoarea extincției, funcție de cantitatea de substanță (S/E față de S).

Norpoth, K., Addicks, H. W. și Witting, U., Arzneim.-Forsch. (Drug Res.), **23**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 1529—1535.

Cromatografia preparativă de gaz-lichid în mediu de vapori de apă. Cercetările în domeniul chimiei organice de sinteză necesită de multe ori separarea unor amestecuri de substanțe cu polaritate ridicată, cu volatilitate redusă și avînd proprietăți asemănătoare. Metodele clasice de separare nu pot rezolva asemenea probleme în mod satisfăcător, iar folosirea cromatografiei preparative de gaz este îngreunată de formarea unor picuri nesimetrice și de pierderile mari în substanțele ce urmează a se separa.

Pentru prima dată s-a efectuat o separare preparativă cu ajutorul cromatografiei de gaz-lichid în curent de vapori de apă. Se prezintă principalele avantaje ale acestei metode la separarea amestecurilor de substanțe polare de tipul aminelor, acizilor grași, alcoolilor alifatici și a altor substanțe.

Kuzovkin, V. A., Rudenko, B. A., Kucerov, V. F., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., oct. 1973, p. 2354—2356.

Determinarea spectrofotometrică a cantităților totale de politionați (tetra-, penta- și hexationat) în amestecuri cu tiosulfat și sulfit. Se prezintă o metodă de determinare a cantităților totale de politionați, cînd tetra-, penta- și hexationații sînt prezenți simultan. Metoda se bazează pe formarea tiosulfatului echivalent politionaților:

$$S_xO_6^{2-} + (x-1)CN^- + H_2O = SO_4^{2-} + 2HCN + (x-3)\,SCN^- + S_2O_3^{2-}$$

(unde x = 4, 5 și 6)

și măsurarea spectrofotometrică a excesului de iod necesar tiosulfatului format. Sînt examinați factorii care influențează cianoliza politionaților, influența concentrației de iod asupra formării complexului iod-iodură, concentrația acidului acetic folosit ca mediu pentru complex etc.

Metoda este foarte exactă, devierea pentru cantitățile celor trei politionați în parte netrecînd de $\pm$ 0,01 μ mol.

Tehnica propusă poate fi aplicată la determinarea politionaților, tiosulfatului și sulfitului amestecați în diferite proporții.

Koh, T. și Taniguchi, K., Anal. Chem. (London), **45**, nr. 12, oct, 1973, p. 2018—2022.

Determinarea clorurii mercurice în prezența mercurului monovalent în cărbunii activați. În procesul de hidroclorurare a acetilenei se utilizează drept catalizatori cărbunii activați impregnați cu circa 10% $HgCl_2$. În timpul sintezei, catalizatorii se dezactivează treptat în urma trecerii $HgCl_2$ în HgCl și Hg metalic, la un conținut de 3—4% $HgCl_2$, devenind, practic, inactivi. A fost pusă la punct o nouă metodă analitică, care permite dozarea $HgCl_2$ în prezență de HgCl și Hg. Metoda se bazează pe extracția $HgCl_2$ din probă cu ajutorul unei soluții de azotat de cadmiu sau azotat de aluminiu într-un amestec de etanol și metanol (3 : 7), urmată de tratare cu ditizonă și determinarea fotometrică a ditizonatului de mercur. Eroarea relativă a metodei este mai mică de 3%.

Liseţkaia, G. S., Iakumova, M. N. și Golub, V. I., Ucr. Him. J., **39**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 1173—1176.

Determinarea ruteniului prin absorbție atomică. A fost pusă la punct o nouă metodă de dozare a ruteniului prin absorbția atomică, din soluții clorhidrice. Proba de analizat se topește cu peroxid de sodiu, se dizolvă topitura în apă, se acidulează cu HCl, se tratează cu o soluție apoasă de clorură de lantan și apoi se fotometrează în vederea determinării ruteniului. Adaosul de clorură de lantan suprimă influența dăunătoare a ionilor de paladiu, platină, rodiu, fier, cupru și nichel. Sensibilitatea metodei este de 0,5 μg/ml.

Iudelevici, I. G. și Viliughina, M. D., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk., S.S.S.R., Ser. Him., nr. 9, 1973, p. 60—63.

APE REZIDUALE. POLUARE

Oxidarea cu aer pe cale umedă, a nămolului de ape reziduale. II. Oxidarea nămolurilor reale. Oxidarea cu aer pe cale umedă este o metodă de tratare a nămolurilor apelor reziduale; nămolul este oxidat într-o fază apoasă lichidă, în prezență de aer, la temperaturi de 200—300°C și presiuni de 40—120 at. Aceste procese de oxidare s-au dezvoltat, însă, mai mult empiric, cunoscîndu-se pînă în prezent numai puține aspecte teoretice legate de ele. În lucrare, sînt prezentate cercetările efectuate asupra oxidării unor nămoluri reale, de diferite proveniențe și compoziții, care au dus la un nou model matematic ce descrie rezultatele obținute. Pe baza acestui model pot fi calculate reactoare industriale. Ca ilustrare, se arată că conversia unei instalații mari, existente în S.U.A., poate fi prezisă după acest model matematic a fi 81%, ceea ce este în concordanță cu conversia de 80% obținută în realitate.

Ploos van Amstel, J. J. și Rietema, K., Chem Ing. Tech. **45**, oct. 1973, p. 1205—1211.

Osmoza reversibilă a unor ape reziduale cu conținut de coloranți. Osmoza reversibilă este uzual aplicată la purificarea unor ape reziduale provenite din diferite procese chimice.

În vederea stabilirii parametrilor necesari unei instalații de osmoză reversibilă, au fost efectuate încercări de laborator pentru purificarea prin osmoză reversibilă a apelor reziduale cu conținut de coloranți, provenite de la fabricarea hîrtiilor de reproducere (ozalid). S-a constatat că, cu ajutorul unor membrane cu bună capacitate de desalifiere, se poate realiza o reținere eficientă (95%) a sărurilor de diazoniu și a componentelor lor de cuplare, respectiv a coloranților azoici rezultanți. Chiar și sărurile de zinc sînt reținute aproape total (peste 97%). În schimb, tioureea trece în mare măsură prin membrană. Dar, pe cînd în cazul soluțiilor care nu conțin substanțe generatoare de coloranți reținerea tioureei nu depășește 20%, la ape reziduale originale această reținere poate atinge 70%.

Stabilitatea membranei este corespunzătoare la valori de $pH > 4$.

Staude, E., Chem., Ing. Tech. **45**, nr. 20, oct. 1973, p. 1222—1225.

Obținerea de apă printr-un proces de bio-oxidare. Prin procesul de refolosire prin bio-oxidare se reduce poluarea apelor reziduale, obținîndu-se, totodată, o apă de calitate satisfăcătoare pentru instalații. Echipamentul pentru acest proces necesită investiții de capital, precum și costuri de operații mai mici, în comparație cu alte procese de tratare a apelor reziduale.

Sînt descrise mecanismul bio-oxidării și operațiile procesului. De asemenea, sînt abordate probleme referitoare la transferul de căldură și la coroziune, precum și la economicitatea procesului.

Mohler, E. F. și Clere, L. T., Hydrocarbon Processing, nr. 10, oct. 1973, p. 84—88.

Protecția atmosferei față de SO_2. Se prezintă o serie de date statistice recente referitoare la poluarea atmosferei cu SO_2 emanat din diverse surse industriale (fabricile de acid sulfuric, termocentrale ș.a.). Se indică modul de calcul pentru proiectarea coșurilor sanitare și se discută eficiența acestora. Se prezintă o propunere de înlocuire a procedeului Claus, aplicat în prezent pentru descompunerea hidrogenului sulfurat din industria petrolieră, printr-un nou procedeu, bazat pe oxidarea catalitică a H_2S și se dau schemele unor instalații bazate pe procedeul de oxidare catalitică (metoda TKD-H_2S și procedeul SULFREEN)

Chwalibóg, H., Chemik, **26**, nr. 9, 1973, p. 342—347.

REDACTOR ȘEF RUBRICĂ ING. NELIA MIHĂILĂ ◇ REDACTOR PRINCIPAL D. DRODTLOFF

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 200 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc nr. 137/6784/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Șerban Vodă nr. 133—153, București

Index 4 4304

centrala industrială de rafinării și petrochimie

PLOIEȘTI

produce:

PROPILENĂ PENTRU POLIMERIZARE
PROPILENĂ PENTRU SINTEZE ORGANICE
OXID DE ETILENĂ
GLICOLI ȘI POLIGLICOLI
ANHIDRIDĂ FTALICĂ
ANHIDRIDĂ MALEICĂ
FENOL
ACETONĂ
CLORURĂ DE COLINĂ
POLIETILENĂ PENTRU:
- film
- injecție
- corpuri suflate
- uz general

METIL-ETIL-CETONĂ
ETILMERCAPTAN
ACETILENĂ TEHNICĂ
BENZINĂ AUTO COR 75
BENZINĂ AUTO COR 88
BENZINĂ AUTO COR 90
BENZINĂ AUTO COR 92
BENZINĂ AUTO COR 98
BENZEN
TOLUEN

ORTOXILEN
METAXILEN
PARAXILEN
PETROL LAMPANT
COMBUSTIBIL PENTRU TURBOREACTOARE
MOTORINĂ CONG. — 5°C
MOTORINĂ CONG. — 10°C
MOTORINĂ CONG. — 15°C 2 U
ARAGAZ
COCS PETROL
COMBUSTIBIL PENTRU CALORIFER

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COLORANŢI, COSMETICE ŞI LACURI

BUCUREŞTI—ROMÂNIA
Bd. Ion Şulea nr. 246 — Sectorul 4 — Telefon: 43.35.80 — Telex: 011.448

Realizează prin întreprinderile specializate

ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE — Bucureşti ✦ FABRICA DE ANTIBIOTICE — Iaşi ✦ TERAPIA — Cluj ✦ BIOFARM — Bucureşti SINTOFARM — Bucureşti ✦ SINTEZA — Oradea

SUBSTANŢE FARMACEUTICE

- Alcaloizi din beladonă
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Anestezice
- Antiaterosclerotice
- Antibiotice de fermentaţie
- Antibiotice de semisinteză
- Antidiabetice
- Glicoside digitalice
- Sulfamide bacteriostatice
- Sulfamide diuretice
- Tranchilizante
- Tuberculostatice
- Vitamine

SPECIALITĂŢI FARMACEUTICE

- Antibiotice
- Sulfamide
- Tuberculostatice
- Fungicide
- Antitricomonazice
- Antidiabetice
- Hormoni antehipofizari şi tiroidieni
- Enzime
- Vitamine
- Hipocolesterolemiante
- Anorexice
- Terapie calcică şi antialergică
- Tonice, trofice, reconstituante
- Antiparkinsoniene
- Tranchilizante
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Parasimpaticolitice-spasmolitice
- Anestezice locale
- Antitusive
- Cardiotonice
- Antianemice
- Anticoagulante
- Diuretice
- Fermenţi digestivi
- Antiseptice intestinale
- Coleretice

MEDICAMENTE ORIGINALE ROMÂNEŞTI:

- Gerovital H_3^R
- Aslavital ^{R}
- E T O ^{R}
- Folcisteină U^R
- Gastrofibran ^{R}
- Pelox
- Microcomprimate pentru antibiograme

Exportator: IMECO Întreprindere de Comerţ Exterior Bucureşti — România
Str. Sf. Gheorghe Nou nr. 19 Telefon: 12-01-72 —

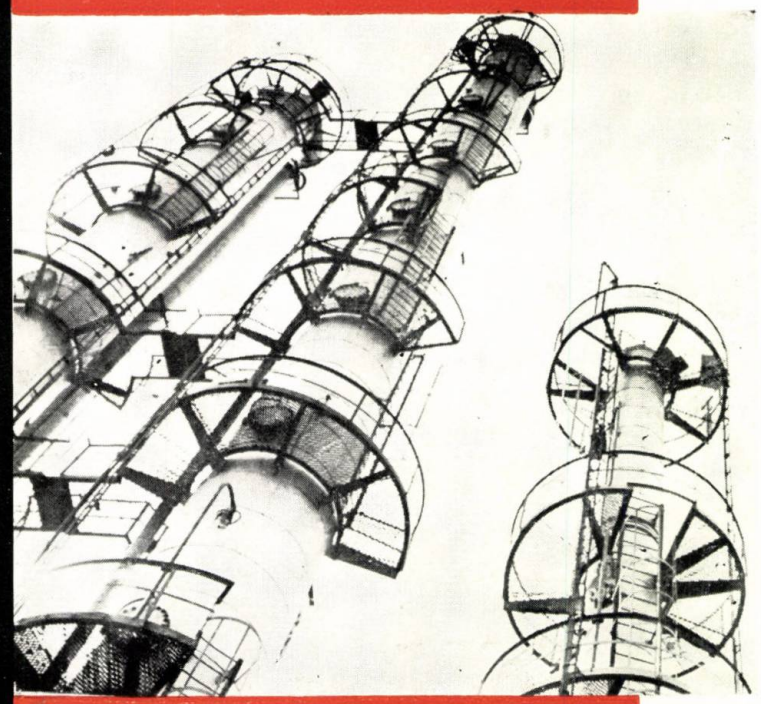
Combinatul chimic Rm. Vîlcea

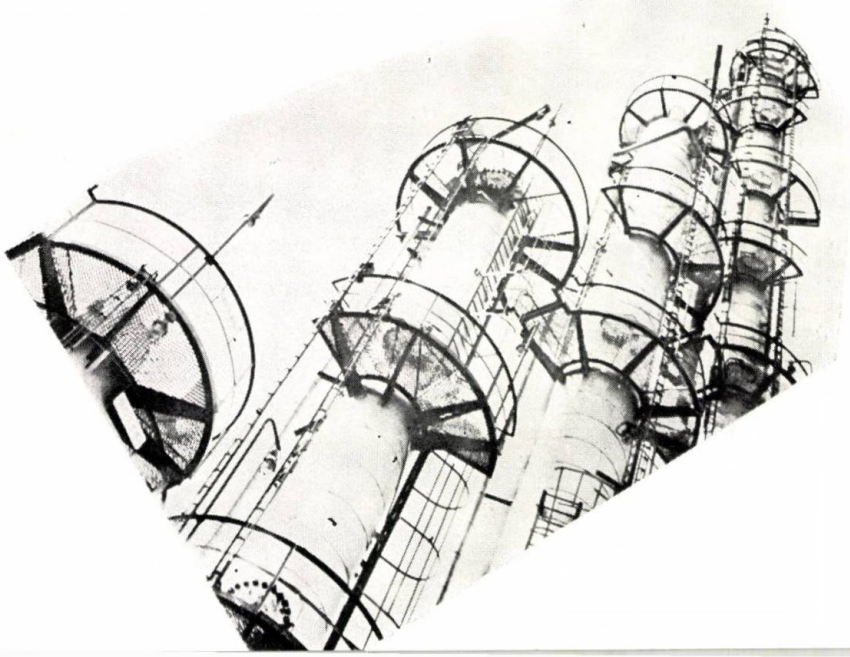
Produse de oxo—sinteză

n-Butanol
i-Butanol
Octanol (2-etilhexanol)
Aldehidă izobutirică

Produse organice de calitate superioară, cu largi întrebuinţări:

- în industria maselor plastice;
- în industria lacurilor, pe bază de nitroceluloză şi răşini alchidice;
- în industria plastifianţilor (dibutilftalat);
- ca solvent, la fabricarea pielii artificiale şi la extracţia uleiurilor, drogurilor şi parfumurilor;
- ca agent de extracţie la fabricarea antibioticelor, vitaminelor şi hormonilor;
- la fabricarea lubrifianţilor sintetici;
- la fabricarea agenţilor tensioactivi;
- la fabricarea antispumanţilor;





PRODUCĂTOR:

Centrala Industrială
de Produse Anorganice
Rîmnicu Vîlcea
Rm. Vîlcea—Jud. Vîlcea
Tel. 16.100 ✦ Telex: 018416

Solvenți organici

TETRACLORURĂ DE CARBON

- la fabricarea agenților frigorifici;
- în procese de extracții și curățire uscată;
- în procesul de obținere a staniului din reziduurile de cositorire.

PERCLORETILENĂ

- solvent de curățire și degresare a metalelor;
- agent de curățire în spălătorii chimice;
- solvent pentru lacuri și vopsele, grăsimi, uleiuri, gudroane, cauciuc.

DICLORETAN

- solvent pentru uleiuri și grăsimi;
- intermediar în industria chimică organică, în industria medicamentelor;
- solvent de degresare în fabricarea aparatelor optice.

EXPORTATOR

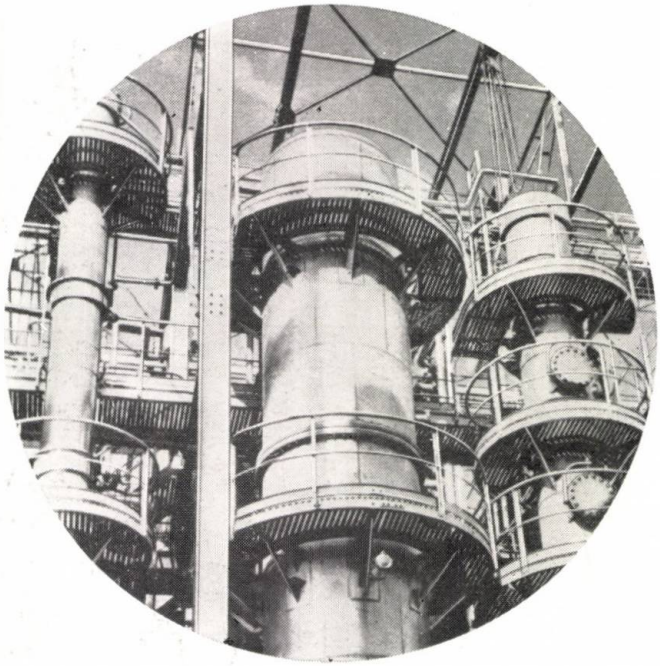
CHIMIMPORTEXPORT

BUCUREȘTI • ROMÂNIA

B-dul Republicii Nr. 10, Tel. 16.06.36

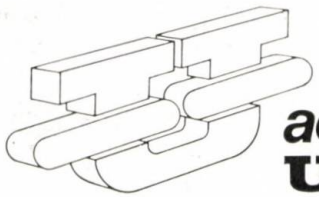
Telex 184—185

de la petrochimie... la chimia de mare precizie!



acetonitril Ugilor

Acetonitril-ul este un disolvant polar cu multiple întrebuinţări atît în petrochimie cît şi în chimia de mare precizie. El oferă numeroase posibilităţi de aplicare în sinteza organică precum şi în scopuri de separare şi purificare.
Acetonitril-ul este perfect potrivit pentru toate aceste aplicaţii. Dat fiind puritatea sa, acetonitril-ul Ugilor este în special destinat spre utilizare în industriile supuse unor norme riguroase, cum este în primul rînd industria farmaceutica.



acetonitril UGILOR

Direcţia Comerciala :
5, rue du Général-Foy - 75366 Paris - Cedex 08

Bine-voiţi a-mi trimite, fără nici un angajament din partea mea, o documentaţie privitoare la acetonitril-ul

Intreprinderea _____

Numele _____

Strada _____ N-ul _____ Tara _____

Inapoiaţi acest bon, completat in regulă, agentului din ţara Dvs sau în lipsa acestuia, la : Direction Commerciale Ugilor, 5, rue du général-Foy - 75366 Paris - Cedex 08 - France

AFRICA DE SUD - Carst & Walker Pty Ltd -130 Commissioner Street, Johannesburg, P.O. Box 5500.

ANGLIA - Kingsley & Keith (Chemicals) Ltd - Suffolk House, George Street - Croydon, CR 9 3 QL.

ARGENTINA - Francolor S.R.L. - Libertad 1325, Buenos Aires.

AUSTRALIA - Brown & Dureau Ltd - Dureau House, Kavanagh & Ireland Streets, South Melbourne, 3205 Vic., P.O. Box 24 - 38-44 Mountain Street, Sydney, 2000 N.S.W., P.O. Box 3894.

AUSTRIA - Donau Chemie Aktiengesellschaft - Am Heumarkt 10 - 1030 Viena, B.P. 30.

BELGIA - Ets V. Marcoux - 4/10 rue du Dobbelenberg, 1130 Bruxelles.

BRAZILIA - Scanbras Industrial e Commercial S.A. - Rua Marquês de Itu, 70 - 10° Andar, Caixa Postal 8178 - Sao Paulo.

DANEMARCA - Kemitura A/S - Römersgade 3, Copenhaga K.

ELVETIA - Sugro A.G. - Sevogelstrasse 21, Basel CH 4002 - Basel Postfach.

FINLANDA - Oy Sokemia AB - Mannerheimintie 9 A, Helsinki 10.

GRECIA - E.G. Rigas S.A. - 32 Marni Street, Atena 102.

ISRAEL - Manfred Gottesmann - 22, Lilienblum Street, Tel-Aviv, P.O. Box 1252.

ITALIA - Ugine Kuhlmann Chimica SpA - Via Cadorna 34, 20032 Cormano - Milano.

MEXIC - Cia Mexicana Francolor S.A. - Calle San Andres Atoto 100, Naucalpan de Juarez - Edo de Mexico - Mexico, Apartado 659.

NORVEGIA - Finn Alsing As - Dronningensgate 8, Oslo 1, P.O. Box 364.

NOUA ZELANDA - Brown & Dureau Ltd - 14 Heather Street, Parnell, Auckland 1, P.O. Box 2191.

OLANDA - Nefran-Chemie N.V. - Nijenburg 150, Buitenveldert, Amsterdam, P.O. Box 7917.

PORTUGALIA - A.F. Gouveia Lda - Avenida Infante Santo 52-1°, Lisabona, B.P. 3101.

REPUBLICA FEDERALA GERMANIA - Brenntag GmbH - Reichspräsidentenstrasse 21/25-4330, Mülheim/Ruhr - Postfach 010320.

SPANIA - Ugimica SA - Torre de Madrid, Princesa 1 - Planta 10 n° 11, Madrid 8.

SUEDIA - Aktiebolaget Trebec - Floragatan 2, S 102 45, Stockholm 5, P.O. Box 5208.

TURCIA - Pabalk Ticaret Limited Sirketi - Mesrutiyet Caddesi n° 99/1 Tarhan Han-Istanbul, P.O. Box 149, Beyoglu.

U.S.A. - Intsel Corp. - 825 Third Avenue, New York 10022 N.Y.

VENEZUELA - Ugine Kuhlmann Quimica Venezolana S.A. - Apartado de Correos, 62463 Chacao - Caracas.

YUGOSLAVIA - Marcel Levecq - 18 rue Volney - 75002 Paris - France.

psycho 76253 A

PUBLICOM

INREGISTRATOR CU 4-CANALE

Tip. OH-816/4

- Funcţionarea independentă a celor 4 canale
- Instrumentul este montat cu circuite integrate / şi semiconductoare / corespunzînd nivelului tehnic actual.
- Insensibilitate faţă de variaţiile temperaturii ambiante prin compensare automată
- Domeniu larg de lucru (1 mV—100 V)
- Timp de parcurgere extraordinar de favorabil al peniţei de înregistrare (nu depăşeşte 1 secundă).
- Viteza de avans a hîrtiei de înregistrare reglabilă în 10 trepte
- Rezistenţă de intrare ridicată
- Posibilitate de conectare la instalaţii auxiliare de caracter divers (adaptoare) dezvoltate de firma livrătoare şi anume :
  - — adaptor pentru măsurarea temperaturii
  - — adaptor pentru măsurarea curentului
  - — adaptor pentru înregistrarea semnalelor cu viteză mare de schimbare (sampling)
- Fiecare canal este echipat cu un traductor — potenţiometric, rezolvînd astfel problema de reacţionare asupra procesului controlat.

METRIMPEX

Intreprindere ungară pentru comerţul exterior de aparate şi instrumente

Adresă poştală: H-1391 Budapest, Căsuţă poştală 202.
Telegrame: INSTRUMENT BUDAPEST Telex: 22—5451

METRIMPEX M BUDAPEST

PUBLICOM

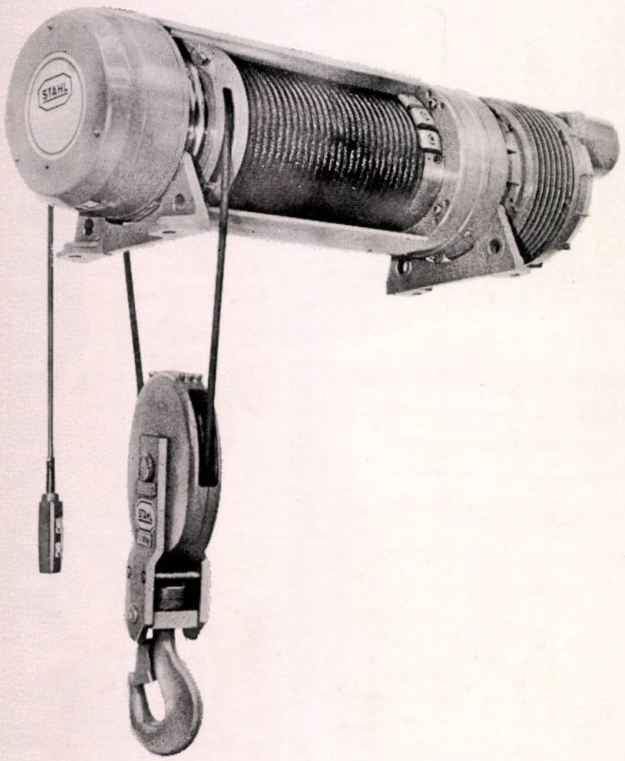
STAHL

livrează:

Elevatoare electrice
capacitate portantă 150-50.000 kgf

Instalații de transport
semiautomate și automate

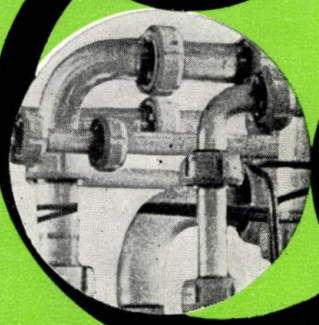
Macarale
Utilaje de macara
Instalații de cumutare



. . . livrabile și în
executare antiexplosivă

R. STAHL D 7000 Stuttgart 1 BRD
Postfach 399, Ulmer Str. 231-239
Telefon 07 11/33 75 81
Telex 07 23 818

CZECHOSLOVAKIA



SIMAX®

CONDUCTE DE STICLĂ SIMAX®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică pe verticală din masa de sticlă specială, borosilicat SIMAX®. Această sticlă prezintă o rezistență chimică și mecanică mare și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale. Parametrii tehnici și posibilitățile de folosire, și anume: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C la creșterea temperaturii și 60°C, la scăderea temperaturii fac posibilă utilizarea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, unde se transportă fluide.

Importator: TEHNOIMPORT C.P. 110—BUCUREȘTI
ROMCHIM, Bd. Dacia 13, BUCUREȘTI

Exportator: GLASSEXPORT A.G., Liberec, Cehoslovacia

PUBLICOM

Gerovital H3 ®

Produs original

Prof. dr. A. Aslan

Factor vitaminic,
eutrofic și de regenerare.
Drajeuri și fiole.

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE FIBRE CHIMICE

Săvinești — România

Telefon 13000
Telex 021621–622

Produce

fibrele și firele

Poliacrilice — Melana®

Poliesterice — Terom®

Poliamidice — Relon®

oferă:

garanția unor produse de calitate ireproșabilă!

FIBRELE S
FIRELE
CHIMICE
ROMÂNES

CALITATI
REMARCABI.

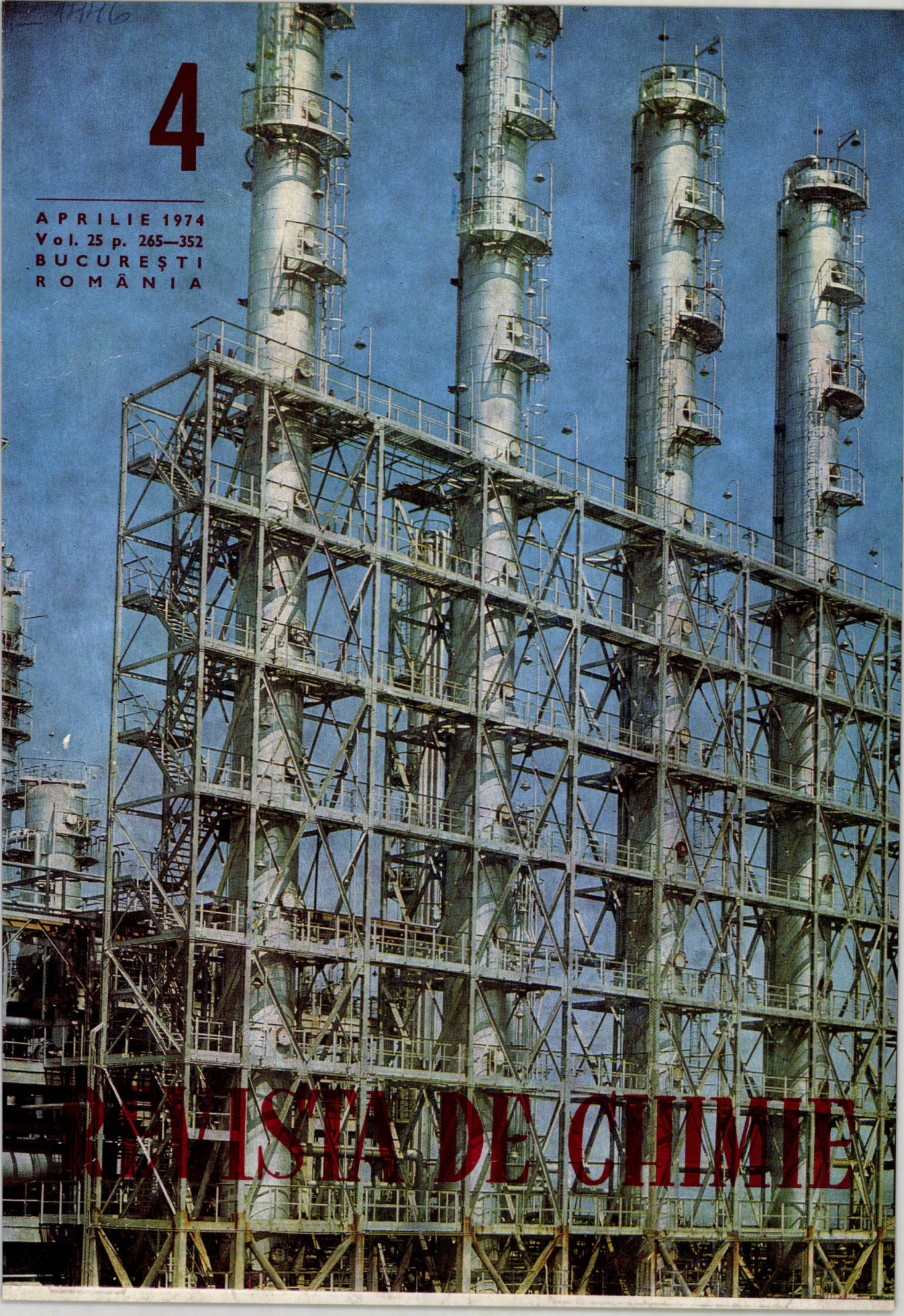
fibrex

1974 MAI 1

E 1446

4

APRILIE 1974
Vol. 25 p. 265—352
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



REVISTA DE CHIMIE

CHIMIMPORTEXPORT

CHIMIMPORTEXPORT

BUCAREST - ROUMANIE

ENTREPRISE D'ÉTAT POUR LE COMMERCE EXTÉRIEUR EXPORT ET IMPORT DE PRODUITS CHIMIQUES

SUBSTANCES INORGANIQUES

SOUDE CAUSTIQUE (HYDROXIDE DE SODIUM)
SOUDE CALCINÉE (CARBONATE DE SOUDE) LÉGÈRE ET DENSE
BICARBONATE DE SODIUM (PHARMACEUTIQUE ET ALIMENTAIRE)
SILICATE DE SODIUM
SULFATE D'ALUMINIUM
CARBURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
CHLORE LIQUIDE
ACIDE CHLORHYDRIQUE
CHLORURE D'ALUMINIUM (ANHYDRE)
CARBONATE DE MAGNÉSIUM (LÉGER)

INTERMEDIAIRES ET SOLVANTS ORGANIQUES

ACÉTONE
ACRYLONITRILE
PHÉNOL
ACÉTONITRILE
TRICHLORORÉTHYLÈNE
PERCHLORÉTHYLÈNE (TETRACHLORO-ÉTHYLÈNE)
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
ISOBUTANOL (ALCOOL ISOBUTYLIQUE)
OCTANOL (2-ÉTHYL-HEXANOL)
ALCOOLS GRAS SYNTHÉTIQUES, FRACTIONS: C_7-C_9, $C_{12}-C_{14}$ ET $C_{15}-C_{18}$
ANHYDRIDE MALÉIQUE

ALCOYLEAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
MONOISOPROPYLAMINE

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUE

MATIÉRES PLASTIQUES ET RÉSINES SYNTHÉTIQUES

Chlorure de polyvinyle poudre (types de suspension et d'emulsion)
Polyéthlyène — types de haute et de basse pression
Copolymères ethylène-acétate de vinile
Polystyrène standard et antichoc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE, TYPE BUTADIÈNE STYRENIQUE

CAROM® 1500 (SBR 1500) CAROM® 1502 (SBR 1502) CAROM® 1712 (SBR 1712)

NOIR DE CARBONE

CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300® (SRF 1)
REBONEX® H (HAF)
REBONEX® HS (HAF HS)
REBONEX® I (ISAF)
REBONEX® IH (ISAF HS)

PRODUITS ANTIPARASITAIRES

Dichlorodiphényltrichloroéthane technique (pour formuler des insecticides)
Hexachlorocyclohexane technique (pour formuler des insecticides)
Fongicide à base de chlorure d'éthylmercure (pour le traitement des semences)
Herbicide à base de dichloro-2,4-phenoxyacétate de sodium

ADDITIFS BIOSTIMULATEUR POUR LA NOURRITURE DES ANIMAUX

Chlorure de choline — 70%

CHIMIMPORTEXPORT
BUCAREST—ROUMANIE
10, Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone 16 06 36
Télex 011184 et 011185
Telegrames
CHIMIMPORTEXPORT

Nr. 4
APRILIE
VOL. 24
1 9 7 4

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

* * * 265—268 Un act de importanță istorică pentru statul nostru: alegerea tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU în funcția de președinte al Republicii Socialiste România

Z. COJOCARU, C. SZANTHÓ, C. NISTOR, H. POPESCU și V. NISTOR 269—272 Cercetări în serie unor heterocicli pentagonali cu azot. VIII. Obținerea unor 2-p-metoxifenil-5-R-1,3,4-oxadiazoli cu activitate citostatică potențială

M. CONTINEANU și A. IVAN 273—274 R.P.E. aplicată la studiul descompunerii termice a benzofenonazinei

I. V. NICOLESCU și M. BREKNER 275—277 Centrii activi de pe suprafața carbonului dispers prin determinări R.E.S. și de adsorbție

S. GOLDSTEIN și AL. DUCA 279—284 Aspecte ale fabricației industriale de vitamină B_{12}

C. CALISTRU și I. SIMINICEANU 285—289 Contribuții la studiul procesului de oxidare catalitică a oxidului de carbon cu vapori de apă. II. Analiza procesului pe baza modelului matematic.

L. BADEA și I. BELCEA 291—294 Contribuții la optimizarea bilanțurilor de materiale ale sistemelor chimice complexe. II. Aplicații ale modelului matematic

V. PAMFIL 295—298 Secvențe de calcul a schemelor complex interconectate

M. MUNTEANU 299—303 Criterii de optimizare ale sitelor vibratoare

V. GH. VODĂ 304—306 Asupra preciziei măsurătorilor în unele probleme de chimie

C. FIROIU și O. IULIAN 307—310 Contribuții privind obținerea pe cale galvanică a aliajelor Fe—Cr—Ni. I. Influența condițiilor de lucru asupra compoziției aliajelor

ȘT. IVĂȘCANU și I. ANTONESCU 311—313 Cu privire la comportarea aluminiului în soluții de hipoclorit de sodiu

E. DACIN și E. GLODEANU 314—317 Epurarea apelor reziduale impurificate cu săruri de vanadiu

CHIMIE ANALITICĂ

L. DARADICS, I. JIANU 319—322 Studiul produselor de reacție obținute la sinteza nonilfenolilor prin cuplarea cromatografiei pe strat subțire cu spectroscopia în infraroșu

G. E. BAIULESCU și V. NISTREANU 322—324 Studiul spectrofotometric al reacției Be (II) cu sare disodică a acidului difenil-4,4'-bis (azosalicilic)

M. ROCȘIN și M.G. PLAUCHITIU 325—327 Determinarea intraeritrocitară a electroliților (sodiu, potasiu și calciu) prin metoda fotometriei de flacără

C. PĂTROESCU, A. TAȘCĂ și M. COJOCARU 328—330 Metode extractiv-spectrofotometrice pentru determinarea fierului din ape minerale

I. GRECU și M. BOJIȚĂ 330—335 Cercetări fizico-chimice privind picratul de guanetidină și aplicațiile analitice

I. RIZESCU, și T. LESSEN 335—336 Considerații asupra metodelor de analiză pentru metilat de sodiu

CRONICĂ
274

PROGRESE ÎN CHIMIE
340

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
343

DOCUMENTARE
348

RECENZII
284, 306, 313, 318

ȘTIRII DIN ÎNTREPRINDERI
277, 337

* * *

An Act of Historical Importance for our State: the Election of Comrade NICOLAE CEAUȘESCU to the Office of President of the Socialist Republic of Romania... 265

Z. COJOCARU, C. SZANTHO, C. NISTOR, H. POPESCU, V. NISTOR

Research in the Series of Some Pentagonal Heterocycles with Nitrogen. VIII. The Obtention of Some 2-p-Metoxiphenyl-5-R-1, 3, 4-Oxadiazols with Potential Cytostatic Activity..... 269

M. CONTINEANU, A. IVAN

Paraelectromagnetic Resonance Applied to the Study of the Thermic Decomposition of Benzophenonazine 273

I. V. NICOLESCU, M. BREKNER

Active Centers on the Surface of the Dispersed Carbon by Electromagnetic Spin Resonance and Adsorption Determinations 275

S. GOLDSTEIN, AL. DUCA

Some Aspects of the Industrial Fabrication of the B_{12} Vitamin..... 279

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU

Contribution to the Study of the Catalytical Oxidation Process of Carbon Oxide with Water Vapours. II. The Analysis of the Process on the Basis of the Mathematical Model 285

L. BADEA, I. BELCEA

Contribution to the Optimizing of the Material Balances of Complex Chemical Systems. II. Applications of the Mathematical Model 291

V. PAMFIL

Calculus Sequence of Complexly Interconnected Schemes 295

M. MUNTEANU

Optimizing Criteria for Vibrating Screens 299

V. GH. VODĂ

Concerning the Accuracy of Measurements in Some Chemistry Problems 304

C. FIROIU, O. IULIAN

Contribution to the Obtention of Fe—Cr—Ni Alloys by Galvanic Way. I. The Influence of Working Conditions on the Composition of Alloys 307

ST. IVĂȘCANU, I. ANTONESCU

Concerning the Behaviour of Aluminium in Sodium Hypochlorite Solutions 311

E. DACIN, E. GLODEANU

The Purification of the Residual Waters Impurified with Vanadium Salts 314

CONTENTS

Z. Cojocaru, C. Szantho, C. Nistor, H. Popescu, V. Nistor: **Research in the Series of Some Pentagonal Heterocycles with Nitrogen. VIII. The Obtention of Some 2-p-Metoxiphenyl-5-R-1,3,4-Oxadiazols with Potential Cytostatic Activity**

A series of 2-p-metoxiphenyl-5-R-1,3,4-oxadiazols has been synthesized by the cyclization of some N-acyl-N'-p-metoxilenzoilhydrazines obtained by the hydrazidolysis of the corresponding 1-acyl-3,5-dimethylpyrazols. The behaviour in different reactions of 2-p-metoxiphenyl-5-chlorine (iodine) methyl-1,3,4-oxadiazols sythesized has been studied comparatively with the corresponding acyclical compounds N-chlorine (iodine) acetyl-N'-p-metoxibenzoil hydrazines. The latter have been found to be more reactive, a fact which shows that the group C=O has a greater influence on halogen mobility than the oxadiazolic nucleus. The study of the behaviour of these compounds, based on halogen mobility is important for obtaining a wide range of derivates.
The synthesized substances present importance as potential cytostatics, the testings carried out on radicular meristems of Lepidium sativum L. as compared with 20 usual cytostatics rendering obvious a high cytodepressive activity for some of the compounds and the influence of some groups on this activity.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 269
D.C. 547. 77; 001. 891

I. V. Nicolescu, M. Brekner: **Active Centers on the Surface of the Dispersed Carbon by Electromagnetic Spin Resonance and Adsorption Determinations**

It is considered that the utilization properties of dispersed carbon and carbon black are mainly determined by the physics and chemistry of the surface of particles and occur as a resultant of the graphitic crystallite structure, of some chemical polar groupings and of the presence of the paramagnetic centers on the surface of the particle. The interdependence between the adsorbing centers and the quantity of bound polymer (synthetic rubber) has been established.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 273
D.C. 661. 666. 4: 541. 183: 678. 046. 2

S. Goldstein, Al. Duca: **Some Aspects of the Industrial Fabrication of the B_{12} Vitamin**

Some aspects are presented of the industrial fabrication of the B_{12} vitamin, a particularly complex industry due to the small quantities handled during the fabrication phases as well as to the processes and technological operations used (selective adsorptions, extractions with organic solvents, column chromatography, fractionations etc.). This medicinal product is therefore also a model of technology associated with the obtention of a biochemical product.
A brief presentation of the B_{12} vitamin is followed by a review of the obtention sources, the biosynthesis and the basic factors of biosynthesis, biogenesis, the separation methods, the purification and concentration.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 279
D.C. 577. 164. 16

C. Calistru, I. Siminiceanu: **Contribution to the Study of the Catalytical Oxidation Process of Carbon Oxide with Water Vapours. II. The Analysis of the Process on the Basis of the Mathematical Model**

The macrokinetic mechanism of the process and the possible macrokinetic models are pointed out and the equations of the macrokinetic transformation model are analysed. The mathematical model of the process developing after the macrokinetic transformation model in an adiabatic reactor with an ideal displacement of the gaseous phase is established. The differential equation system which constitutes the mathematical model is integrated numerically and wide variation intervals are given to the kinetic parameters. Important data are obtained concerning the influence of pressure, temperature and initial composition on the process.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 285
D.C. 542. 943. 7: 546. 262. 3-31

L. Badea, I. Belcea: **Contribution to the Optimizing of the Material Balances of Complex Chemical Systems. II. Applications of the Mathematical Model**

The paper presents an example of application of the general mathematical model previously established to the determination of the optimum number of consecutive transformation stages of a raw material into a finished product.
One considers the obtention process of some finished products from a fresh raw material and from secondary raw materials resulting from its conversion, all the possibilities of recycling the non-transformed raw materials being taken into consideration.
The efficiency function is expressed in four variants corresponding to different benefits for the finished products resulted.
The paper also presents a programme for writing the restrictions of the general model for particular cases of it, which can be used for reducing the working volume and avoiding the writing errors of the variables and constants, in the cases when the number of subsystems and/or components is very high.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 291
D.C. 66. 012. 2: 65. 012. 122

V. Pamfil: **Calculus Sequence of Complexly Interconnected Schemes**

The processes with several stages represented by complexly interconnected schemes require iterative calculus for obtaining the desired convergence of the recycling parameters. The number of iterations and calculus volume can be reduced to the minimum if an optimum calculus sequence of the component stages is established. The paper presents a unitary and general method for establishing such a sequence, the optimizing criterion being the minimizing of the number of recycling parameters. The method can be applied to a scheme with whatever number of stages, flows and recyclings and the implementation on the computer is in general limited to schemes with less than 100 stages, thus covering practically all the real cases.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 295
D.C. 66. 02: 65. 012. 122

M. Munteanu: **Optimizing Criteria for Vibrating Screens**

The paper contains a brief analysis of the sieving process on the basis of which three optimizing criteria are suggested, namely the dynamic, the technological and the productivity ones. As a function of the data of the problem, one of these is considered essential whereas the two other introduced additional restrictive conditions in the calculus of the optimal parameter. The elements entering the calculus are the average speed of the material layer, the maximum acceleration of the working part and the quantity of material existing along the screen and capable of passing through the mesh.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 299
D.C. 621. 928. 235: 65. 012. 122

ANALYTICAL CHEMISTRY

L. DARADICS, I. JIANU

A Study of the Reaction Products Obtained at the Synthesis of Nonylphenols by Coupling the Thin-Layer Chromatography with the Infrared Spectroscopy.... 319

G. E. BAIULESCU, V. NISTREANU

A Spectrophotometric Study of the Reaction of Be (II) with the Dissodic Salt of the Diphenyl-4, 4'-bis (Azosalycilic) Acid 332

M .ROCŞIN, M. G. PLAUCHITIU

The Intraerythrocitary Determination of the Electrolytes (Sodium, Potassium and Calcium) by the Flame Photometry Method 325

C. PĂTROESCU, A. TAŞCĂ, M. COJOCARU

Some Extractive Spectrophotometric Methods for the Determination of Iron in Mineral Waters 328

I. GRECU, M. BOJIŢĂ

Physical and Chemical Research concerning the Guanetidine Picrate and Analytical Applications 330

I. RIZESCU, T. LESSEN

Considerations on the Analysis Methods for Sodium Methylate 335

* * *

Факт исторической важности для нашего государства: Избрание товарища НИКОЛАЕ ЧАУШЕСКУ председателем Социалитической Республики Румыния 265

З. КОЖОКАРУ, К. СШАНТО, К. НИСТОР, Х. ПОПЕСКУ, В. НИСТОР

Исследования в серии пятиугольных гетероциклов с азотом. VIII. Получение ряда 2-р-метоксифенил 5-R-1,3,4-оксадиазолов с потенциальным цитостатическим действием. 269

М. КОНТИНЯНУ, А. ИВАН

Пара-электромагнитный резонанс применяемый при изучении термического разложения бензофеноназина 273

И. В. НИКОЛЕСКУ, М. БРЕКНЕР

Активные центры на поверхности дисперсного углерода путем определения спин-электромагнитного резонанса и адсорбции 275

С. ГОЛШТЕЙН, АЛ. ДУКА

Аспекты промышленного производства витамина B_{12} 279

К. КАЛИСТРУ, И. СИМИНИЧАНУ

К вопрсоу изучения каталитического оксидирования окиси углерода водным паром. II. Анализ процесса на основе математической модели 285

C. Firoiu, O. Iulian: **Contribution to the Obtention of Fe—Cr—Ni Alloys by Galvanic Way. I The Influence of Working Conditions on the Composition of Alloys.**

The influence has been studied of the electrolyte composition, current density, temperature, pH and stirring of the electrolyte on the compositions of the Fe—Cr—Ni alloys and the current yields in obtaining these alloys.
As a function of the working conditions for a given electrolyte, the compositions of the alloys and the current yields vary within wide limts. Thus, the compositions range from 10—80% Fe, 15—70% Cr and 0.5—5% Ni, the total current yields between 10—22% and the partial current yields between 0.5 and 15%.
The recycling of the electrolyte has an insignificant influence on alloy compositions and current yields.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 307
D.C. 669.'15' 26' 24

E. Dacin, E. Glodeanu: **The Purification of the Residual Waters Impurified with Vanadium Salts**

The paper points out the possibilities of purifying by physical, chemical and biological methods the residual waters in which vanadium salts are present. Particular attention is paid to the influence of vanadium concentration in the waters subject to biological treatment and the admissible limits for the vanadium salts in these waters are established.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 314
D.C. 628. 543

G. E. Baiulescu, V. Nistreanu: **A Spectrophotometric Study of the Reaction of Be(II) with the Dissodic Salt of the Diphenyl-4,4'-bis (azosalicylic) Acid**

The authors have studied the functional analytical groupings for Be (II) and have suggested as reactant for the spectrophotometric determination of this reactant between the limits of 0.01—0.45 μg Be (II) / cu cm the dissodic salt of the diphenyl-4,4-bis-(azosalicylic) acid. The optimum working conditions have been established, the stoechiometric ratio which is Be: R = 2 : 1 and the instability constant whose value is 3.4×10^{-4}.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 322
D.C. 543. 42. 062: 546. 45

I. Grecu, M. Bojiţă: **Physical and Chemical Studies concerning the Guanetidine Picrate and Analytical Applications**

The picric acid forms with the guanetidine sulphate in acid medium (acetic acid) the corresponding picrate, crystalline yellow precipitate, p.t. 136—137°C, hardly soluble in water, benzene, carbon tetrachloride, ether, methanol, partially soluble in acetone, soluble in dimethylformamide.
On the basis of this reaction, a new gravimetric, conductometric and spectrophotometric method has been worked out for the determination of guanetidine sulphate as such or in the pharmaceutical tablets. The I.R. spectra are given of the compound formed as compared with the I.R. spectrum of the picric acid and of the guanetidine sulphate.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 330
D.C. 001. 891: 543-4: 547. 495. 9

СОДЕРЖАНИЕ

З. Кожокару, К. Сшанто, К. Нистор, Х. Попеску, В. Нистор: **Исследования в серии пятиугольных гетероциклов с азотом. VIII. Получение ряда 2-р-метоксифенил-5-R-1,3,4-оксадиазолов с потенциальным цитостатическим действием.**

Синтетизировали серию 2-р-метоксифенил-5-R-1,3,4-оксадиазолы, путем циклирования ряда N-ацил-N'-р-метоксибензоилгидрозинов, полученных путем гидразидолизом соответствующих 1-ацил-3,5-диметил пиразолов. Изучали поведение в различных реакциях синтетизированных 2-р-метоксифенил-5-хлор(иод) метил-1,3,4-оксадиазолов, сравнительно с соответствующими ациклическими соединениями N-хлор (иод) ацетил -N'-р-метоксибензоил гидразинов, эти последние более реактивные, что указывает на то что группа $\rangle C=O$ имеет большее влияние на мобильность галогена чем оксадиазоловое ядро. Изучение поведения этих соединений, основанное на мобильности галогена, имеет значение для получения производных разнообразного диапазона. Синтетизированные вещества представляют значение как цитостатические потенциалы, тесты проведенные на радикулярных меристемах Lapidium sativum L., сравнительно с 20 обычными цитостатическими, выявляют повышенное митодепресивное действие для некоторых из составных и влияние некоторых групп на это действие.

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 269
Д.К. 547. 77: 001. 891.

И. В. Николеску, М. Брекнер: **Активные центры на поверхности дисперсного углерода путем определения спин-электромагнитного резонанса и адсорбции.**

В работе считают что свойства использования дисперсного углерода или сажи, определяются в основном физико-химией поверхности частичек и являются как бы производной структуры графитных кристаллитов, ряда полярных химических группировок присутствия парамагнитных центров с поверхности частичек. Установили взаимосвязь между адсорбирующими центрами и количеством связанных полимеров (синтетический каучук).

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 275
Д.К. 661. 666. 4: 541. 183

С. Голддштейн, Ал. Дука: **Аспекты промышленного производства витамина B_{12}.**

Приводятся аспекты по промышленному производству витамина B_{12}, особенно комплексная промышленность, из за малого количества которое передвигается по производственным фазам, а также из за применяемых способов и технологических операций (селективные адсорбции, экстагирование органическими растворителями, хроматография в колонке, фракционирование итд,) что приводит к тому что этот медикаментный продукт был бы и технологической моделью для получения биохимического продукта. После краткого описания витамина B_{12}, проводится обзор источников получения, биосинтеза и основные факторы биосинтеза, биогенезиса, методы отделения, очистки и концентрации.

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 279
Д.К. 577. 164. 16

Л. БАДЯ, И. БЕЛЧА

К вопрсоу оптимизации баланса материалов комплексных химических систем. II. Применение математической модели 291

В. ПАМФИЛ

Расчетная последовательность комплексных межсоединенных схем 295

М. МУНТЯНУ

Критерии по оптимизации вибрационных сит 299

В. Г. ВОДЭ

О точности измерений в некоторых химических проблемах 304

К. ФИРОЮ, О. ЮЛИАН

К вопросу получения гальваническим путем сплавов Fe—Cr—Ni. I. 307

ШТ. ИВЭШКАНУ, И. АНТОНЕСКУ

О поведении алюминия в растворах гипохлорита натрия 311

Е. ДАЧИН, Е. ГЛОДЯНУ

Очистка сточных вод загрязненных солями ванадия..... 314

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. ДАРАДИКС, И. ЖИАНУ

Изучение реакционных продуктов полученных при синтезе нонилфенолов путем хроматографического соединения на тонком слое с И.К. спектроскопией..... 319

Г. Е. БАЮЛЕСКУ, В. НИСТРЯНУ

Спектрофотометрическое изучение реакции Be(II), с дисодовой солью дифенил-4, 4-бис (азосалициловой) кислоты. 322

Н. РОКШИН, Г. М. ПЛАУКИТИУ

Определение интеритроцитации электролитов (Натрии, калий и кальций) методом пламенной фотометрией. 325

К. ПЭТРОЕСКУ, А. ТАШКЭ, М. КОЖОКАРУ

Экстрактивно-спектрофотометрические методы по определению железа из минеральных вод 328

И. ГРЕКУ, М. БОЖИЦЭ

Физико-химические исследования гуанетидинового пикрата и аналитические применения..... 330

И. РИЗЕСКУ, Т. ЛЕССЕН

В связи с аналитическими методами для метилата натрия..... 335

К. Калистру, И. Симиничану: **К вопросу изучения каталитического оксидирования окиси углерода водным паром. II. Анализ процесса на основе математической модели.**

Уточняется макрокинетический механизм процесса, возможные макрокинетические модели и анализируются уравнения макрокинетической модели трансформации. Устанавливается математическая модель процесса, который происходит согласно макрокинетической модели транформации в адиабатическом реакторе с идеальным передвижением газовой фазы. Система дифференциальных уравнений, которые составляют математическую модель интегрируется численно, с широкими интервалами вариаций для кинетических параметров. Получают важные данные относительно влияния давления, температуры и первичного состава на процесс.

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 285
Д.К. 542. 943. 7: 546. 262. 3-31

Л. Бадя, И. Белча: **К вопросу оптимизации баланса материалов комплексных химических систем. II. Применение математической модели.**

В работе приводится пример по применению общей математической модели установленной заранее, по определению оптимального числа стадий последовательного превращения сырья в готовые продукты. Рассматривается процесс по получению готовых продуктов из свежего сырья и из побочного сырья полученного путем его конвексии, принимая во внимание все возможнести по рециркуляции непгевращенного сырья. Функция эффективности выражается в четырех вариантах, соответственно различным прибылям полученных для готовых продуктов. В работе приводится и программа по записи ограничений общей модели для специальных случаев, которая может применятся для уменьшонного объема работы и избежания погрешностей записи переменных или констант, в случае когда число подсистем или составных очень велико.

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 291
Д.К. 66. 012. 2: 65. 012. 122

В. Памфил: **Расчетная последовательность комплексных межсоединенных схем.**

Процессы с многими стадиями, представленные комплексными межсоединенными схемами требуют интератиивные исчисления для получения желаемого совпадения рецикулированных параметров. Число итератов и объем расчетов можно снизить до минимума, если установить оптимальную, расчетную последовательность составляющих стадий. В статье приводится унитарный и общий метод по составлению такой последовательности, критерием оптимизации является минимизация числа рециркуляционных параметров. Метод может быть применим для схемы с любым числом стадий, потоков и рециклов, а реализация на калькуляторе ограничивается вообще схемой с менее 100 стадиями, что практически покрывает все реальные случаи.

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 295
Д.К. 66. 02: 65. 012. 122

М. Мунтяну: **Критерии по оптимизации вибрационных сит.**

Статья содержит краткий анализ процесса просеивания, в результате которого предлагают три критерия по оптимизации: динамический, технологический и продуктивный. В зависимости от данных проблемы один из этих критериев считают главным, остальные два вносят добавочные ограничительные условия в вычислении оптимального параметра. Элементы входящие в расчет следующие: средняя скорость слоя материала, максимальное ускорение рабочего органа, и количество имеющегося материала по длине всего сита, которое может проитти через очки сита.

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 299
Д.К. 621. 928. 235: 65. 012. 122

К. Фирою, О. Юлиан: **К вопрсу получения гальваническим путем сплавов Fe-Cr-Ni I**

Исследовали влияние композиции электролита, плотность тока, температуры, pH и колебание электролита на композицию сплавов Fe—Cr—Ni и выход тока при получении этих сплавов. В зависимости от условий работы, для данного электролита, композиции сплавов и выходы тока варьируют в широких пределах. Так напр. композиции варьируют между 10—80% Fe, 15—70% Cr и 0,5—5 Ni, общие выходы тока между 10—22%, а частичные выходы тока между 0,5—15%. Рециркуляция электролита имеет незначительное влияние на композицию сплавов и на выходы тока.

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 11974, p. 307
Д.К. 669. 15' 26' 24

Е. Дачин, Е. Глодяну: **Очистка сточных вод загрязненных солями ванадия.**

В настоящей статье приводятся возможности очистки физико химическими и биологическими методами сточной воды в которой имеются ванадиевые соли. Обследуется в особенности влияние концентрации ванадия в воде, подвергающейся биологической очистке с установлением допустимых пределов для ванадиевых солей в этой воде.

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 314
Д.К.628. 543

Г. Баюлеску, В. Нистряну: **Спектрофотометрическое изучение реакции Be(II) с дисодовой солью дифенил-4,4'-бис(азосалициловой) кислоты.**

Авторы изучали функциональные аналитические группировки для Be (II) и предлагают в качестве реактива для спектрофотометрического определения между пределами 0,01—0,45μg (BeII)/см ^{3} дисодовую соль кислоты -4,4' -бис (азосалициловая). Установили оптимальные условия работы, стоехиометрическое отношение Be:P=2:1 и константа неустоичивости которая имеет величину $3{,}4 \times 10^{-1}$.

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 322
Д.К. 543. 42. 062: 546. 45

И. Греку, М. Божицэ: **Физико-химические исследования гуанетидинового пикрата и аналитические применения.**

Пикриновая кислота образует с сульфатом гуанетидина в кислотной среде (уксусная кислота), соответствующий пикрат, желтый, кристаллический осадок, при 136—137 °C, трудно растворяющийся в воде, бензоле, тетрахлориде углерода, эфире, метаноле, частично растворимый в ацетоне, растворимый в диметилформамиде. На основание этой реакции была принята новая метода-гравиметрическая, кондуктометрическая и спектрофотометрическая по дозированию сульфата гуанетидина как такового, или из фармацефтных плиток. Указываются И.К. спектры полученного составного сравнительно с И.К. спектром пикриновой кислоты и сульфата гуанетидина.

Rev. Chim. **24**, nr. 4, 1974, p. 330
Д.К. 001.891: 543-4: 547. 495. 9

* * *

Ein Ereignis von historischer Bedeutung für unsere Staat: die Wahl des Genossen NICOLAE CEAUȘESCU zum Präsident der S. R. Rumänien 265

Z. COJOCARU, S. SZANTHÓ, C. NISTOR, H. POPESCU, V. NISTOR

Untersuchungen in der Reihe einiger pentagonalen Heterozyklen mit Stickstoff. VIII. Gewinnung einiger 2-P-Methoxyphenyl-5-B-1, 3, 4-Oxadiazole mit potentieller zytostatischer Wirkung 269

M. CONTINEANU, A. IVAN

Bei der Untersuchung der Wärmezersetzung des Benzophenonazins angewandte paraelektromagnetische Resonanz 273

I. V. NICOLESCU, M. BREKNER

Aktive Zentren an der Oberfläche des dispergierten Kohlenstoffs durch Bestimmungen der elektromagnetischen Spinresonanz und Adsorbtion 275

S. GOLDSTEIN, AL. DUCA

Aspekte der industriellen Herstellung des Vitamins B_{12} 279

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU

Beiträge zur Untersuchung des Prozesses der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds mit Wasserdampf. II. Analyse des Prozesses aufgrund des mathematischen Modells 285

L. BADEA, I. BELCEA

Beiträge zur Optimalgestaltung der Materialbilanz komplexer chemischer Systeme. II. Anwendung des mathematischen Modells 291

V. PAMFIL

Berechnungssequenzen der komplex verketteten Schemas 295

M. MUNTEANU

Optimisierungskriterien der Pendlersichter 299

V. GH. VODĂ

Über die Messungspräzision in einigen Problemen der Chemie 304

C. FIROIU, O. IULIAN

Beiträge zur Herstellung der Fe—Cr—Ni Legierungen auf galvanischem Weg. I. Einfluss der Arbeitsbedingungen auf die Zusammensetzung der Legierungen 307

ST. IVĂȘCANU, I. ANTONESCU

Über das Verhalten des Aluminiums in Natriumhypochlorit-Lösungen 311

E. DACIN, E. GLODEANU

Reinigung der, mit Vanadiumsalzen verunreinigten Abwässer 314

INHALT

Z. Cojocaru, S. Szanthó, C. Nistor, H. Popescu, V. Nistor: **Untersuchungen in der Reihe einiger pentagonalen Heterozyklen mit Stickstoff. VIII. Gewinnung einiger 2-P-Methoxyphenyl-5-B-1, 3, 4-Oxadiazole mit potentieller zytostatischer Wirkung**

Es wurde eine Reihe von 2-P-Methoxyphenyl-5-B-1, 3,4-Oxadiazolen durch Ringbildung einiger N-Azyl-N'-P-Methoxybezoylhydrazyne synthetisiert, die durch Hydrazidolyse der entprechenden 1-Azyl-3,5-Dimethyl- Pyrazoline erzielt wurden. Das Verhalten der untersuchten 2-P-Methoxyphenyl-5-Chlor(Jod)Methyl-1,3,4-Oxadiazoline wurde unter der Bedingung verschiedener Reaktionen, im Vergleich zu entsprechenden azyklischen N-Chlor(Jod)Azethyl-N'-P-Methoxybenzoyl-Hydrazynverbindungen untersucht. Daraus geht hervor, dass die Gruppe $\rangle C=O$ einen grösseren Einfluss auf die Mobilität des Halogens als der oxadiazolische Kern ausübt, da diese Verbindungen reaktiver sind. Die Untersuchung des Verhaltens dieser Verbindungen, gegründet auf der Mobilität des Halogens, ist wichtig für die Erzielung einer Vielfalt von Derivaten. Die synthetisierten Stoffe sind als potentielle Zytostatika von Bedeutung und die Teste an radikulären Meristemen von Lepidium sativum L., im Vergleich zu 20 herkömmlichen Zyostatika, ergaben eine erhöhte mythodepressive Wirkung für einige Verbindungen und den Einfluss einiger Gruppe auf diese Tätigkeit.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 269
D.K. 547. 77: 001. 891

I. V. Nicolescu, M. Brekner: **Aktive Zentren an der Oberfläche des dispergierten Kohlenstoffs durch Bestimmungen der elektromagnetischen Spinresonanz und Adsorbtion**

Die Verfasser gehen davon aus, dass die Anwendungseigenschaften des dispergierten Kohlenstoffs oder Russes vor allem durch die physikalisch-chemische Beschaffenheit der Partikeloberfläche gegeben sind und als ein Ergebnis des Gefüges graphitischer Kristallite, einiger chemischen Polargruppierungen und des Vorhandenseins paramagnetischer Zentren an der Partikeloberfläche erscheinen. Es wurde die Wechselwirkung zwischen den Adsorbtionszentren und der Menge gebundenen Polymers (Synthesekautschuk) festgelegt.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 275
D.K. 661. 666. 4: 541. 183. 678. 046. 2

S. Goldstein, Al. Duca: **Aspekte der industriellen Herstellung des Vitamins B_{12}**

Es werden verschiedene Aspekte der industriellen Herstellung des Vitamins B_{12} erörtert, eines äusserst komplexen Prozesses, sowohl infolge der geringen Mengen, die während der Herstellungsphasen sich im Umlauf befinden, wie auch der angewandten Verfahren und technologischen Operationen (selektive Adsorbtion, Extraktionen mit organischen Lösungsmitteln, Kolonnenchromatographie, Fraktionierungen usw.). Somit kann dieses Arzneimittel auch als ein technologisches Modell für die Herstellung eines biochemischen Stoffes angesehn werden. Nach einer kurzen Präsentierung des Vitamins B_{12} werden die Quellen seiner Gewinnung, die Biosynthese und die Grundfaktoren der Biosynthese, Biogenese, Trennungsverfahren, Reinigung und Konzentration erläutert.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 279
D.K. 577. 146. 16

C. Calistru, I. Siminiceanu: **Beiträge zur Untersuchung des Prozesses der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds mit Wasserdampf. II. Analyse des Prozesses aufgrund des mathematischen Modells**

Der maktokynetische Mechanismus des Prozesses und die möglichen makrokynetischen Modelle werden dargelegt und die Gleichungen des makrokynetischen und Umwandlungsmodells analysiert. Es wird das mathematische Modell des Prozesses festgelegt, der nach dem makrokynetischen und Umwandlungsmodells in einem adiabatischen Reaktor mit idealer Verlagerung der gasförmigen Phase verläuft. Das System der Differentialgleichungen, das das mathematische Modell darstellt wird nummerisch integriert und kynetische Parameter in breiten Variationsbereichen erzielt. Auf diese Weise werden wichtige Daten in bezug auf den Einfluss des Drucks, der Temperatur und der ursprünglichen Zusammensetzung auf den Prozess erzielt.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 285
D.K. 542. 943. 7: 546. 262. 3—31

L. Badea, I. Belcea: **Beiträge zur Optimalgestaltung der Materialbilanz komplexer chemischer Systeme. II. Anwendungen des mathematischen Modells**

Es wird ein Anwendungsbeispiel des vorangehend festgelegten, allgemeinen mathematischen Modells für die Bestimmung der optimalen Zahl konsekutiver Umwandlungsstadien eines Rohstoffs zum Enderzeugnis dargelegt. Beim Gewinnungsprozess wird vorausgesetzt, dass frische Rohstoffe und durch deren Umwandlung erzielte Hilfsstoffe verwendet werden. Gleichzeitig wurden alle Möglichkeiten der Rückführung nichtumgewandelter Rohstoffe in Betracht gezogen. Die Nutzungsfunktion wird in vier Varianten, entsprechend verschiedener Gewinne, für die erzielten Endprodukte ausgedrückt. Der Beitrag umfasst auch ein Aufzeichnungsprogramm der Restriktionen des allgemeinen Modells für dessen Einzel. fälle. Dies dient zur Verminderung des Arbeitsumfangs und der Vermeidung von Fehlaufzeichnungen der Variablen und Konstanten im Falle einer grossen Anzahl von Untersystemen und/oder Komponenten.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 291
D.K. 66. 012. 2: 65. 012. 122

V. Pamfil: **Berechnungssequenzen der komplex verketteten Schemas**

Prozesse mit mehreren Stadien, die durch komplex verkettete Schemen dargestellt werden, erfordern iterative Berechnungen für die Erreichung der gewünschten Konvergenz der Umlaufparameter. Die Zahl der Iterationen und der Rechnungsumfang kann auf ein Mindestmass herabgesetzt werden, wenn eine optimale Berechnungssequenz der entsprechenden Stadien festgelegt wird. Der Verfasser beschreibt eine einheitliche und allgemeine Methode für die Bestimmung solcher Sequenzen; das Optimisierungskriterium ist durch Verringerung der Zahl der Umlaufparameter auf ein Mindestmass gegeben. Die Methode ist für jedes Schema, gleichgültig der Anzahl der Stadien, Arbeitsgänge und Umläufe gültig, die Eingabe in einen Rechner ist im allgemeinen auf Schemas mit weniger als 100 Stadien beschränkt, wodurch praktisch alle reellen Fälle erfasst werden.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 295
D.K. 66. 02: 65. 012. 122

M. Munteanu: **Optimisierungskriterien der Pendelsichter**

Der Verfasser analysiert kurz den Siebvorgang und schlägt drei Optimisierungskriterien: dynamisch, technologisch und der Produktivität vor. Im Verhältnis zu den Daten des Problems wird eines dieser Kriterien als wesentlich angesehn, während die übrigen zwei zusätzliche Restriktionsbedingungen bei der Berechnung des Optimalparameters aufwerfen. Die in die Berechnung eingreifenden Elemente sind: durchschnittliche Geschwindigkeit der Siebgutschicht, maximale Beschleunigung des Arbeitsorgans und Menge des vorhandenen Siebgutes entlang des Sichters, das die Maschen passierren kann.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 299
D.K. 621. 928. 235 :65. 012. 122

ANALYTISCHE CHEMIE

L. DARADICS, I. JIANU

Untersuchung der Reaktionserzeugnisse, die bei der Synthese der Nonylphenole durch Kupplung der Dünnschichtchromatographie mit der Infrarotspektroskopie erzielt werden 319

G. E. BAIULESCU, V. NISTREANU

Spektrophotometrische Untersuchung der Be (II) — Reaktion mit Doppelsalz der Diphenil-4, 4'-bis-Säure (Azosalizylsäure) 322

M. ROCȘIN, M. G. PLAUCHITIU

Intraeritrozitäre Bestimmung der Elektrolyte (Natrium, Kalium und Kalzium) durch die Methode der Flammenphotometrie 325

C. PĂTROESCU, A. TAȘCĂ, M. COJOCARU

Extraktiv-spektrophotometrische Methoden für den Nachweis des Eisens in Mineralwasser 328

I. GRECU, M. BOJIȚĂ

Physikalisch-chemische Untersuchung in bezug auf das Guanetidinpikrat und analytische Anwendungen 330

I. RIZESCU, T. LESSEN

Erwägungen in bezug auf die Analysemethoden für Natriummethylat 335

* * *

Un acte d'importance historique pour notre Etat: l'élection du Camarade NICOLAE CEAUȘESCU à la fonction de Président de la République Socialiste de Roumanie 265

Z. COJOCARU, C. SZANTHO, C. NISTOR, H. POPESCU, V. NISTOR

Recherches dans la série de certains hétérocycles pentagonaux à azote. VIII. L'obtention de certains 2-p-métoxyphényle-5-R-1, 3, 4-oxadiazols à activité cytostatique potentielle 269

M. CONTINEANU, A. IVAN

La résonance paraélectromagnétique appliquée à l'étude de la décomposition thermique de la benzophénonazine.... 273

I. V. NICOLESCU, M. BREKNER

Les centres actifs sur la surface du carbone dispersé par des déterminations résonance électromagnétique sur spin et d'adsorption 275

S. GOLDSTEIN, AL. DUCA

Certains aspects de la fabrication industrielle de la vitamine B_{12}..... 279

C. CALISTRU, I. SIMINICEANU

Contributions à l'étude du processus d'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone à vapeur d'eau. II. L'analyse du processus sur la base du modèle mathématique 285

C. Firoiu, O. Iulian: **Beiträge zur Herstellung der Fe—Cr—Ni—Legierungen auf galvanischem Weg. I.**

Der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung, der Stromdichte, des pH und der Elektrolytumrührung auf die Zusammensetzung der Fe—Cr—Ni—Legierungen und auf die Stromausbeute bei der Herstellung dieser Legierungen wurde untersucht. Im Verhältnis zu den Arbeitsbedingungen, bei einem bestimmten Elektrolyt, schwanken die Zusammensetzung der Legierungen und die Stromausbeute in einem breiten Bereich. So schwankt die Zusammensetzung im Grenzbereich 10—80% Fe, 15—70% Cr und 0,5—5% Ni, die gesamte Stromausbeute zwischen 10—22% und die partielle Stromausbeute zwischen 0,5—15%. Der Rückumlauf des Elektrolyts wirkt sich unbedeutend auf die Zusammensetzung der Legierungen und die Stromausbeute aus.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 307
D.K. 669. 15' 26' 24

E. Dacin, E. Glodeanu: **Reinigung der, mit Vanadiumsalzen verunreinigten Abwässer**

Es wird auf die Möglichkeiten hingewiesen, die Abwässer, in denen Vanadiumsalze enthalten sind, durch physikalische-chemische und biologische Methoden zu reinigen. In besonderer Weise wird der Einfluss der Vanadiumkonzentration in den, einer biologischen Reinigung unterzogenen Abwässern untersucht und die zulässigen Grenzwerte für den Gehalt an Vanadiumsalzen in diesen Abwässern festgelegt.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 314
D.K. 628. 543

G. E. Baiulescu, V. Nistreanu: **Spektrophotometrische Untersuchung der Be(II)-Reaktion mit Doppoelsalz der Diphenil-4,4'-bis-Saüre (Azosalizylsäure)**

Die Verfasser untersuchten die funktionellen analytischen Gruppierungen für Be(II) und unterbreiten den Vorschlag, für die spektrophotometrische Bestimmung, dieses Reagens, im Grenzbereich 0,01—0,45μg Be(II)/cm³, das Doppelsalz der Diphenil-4,4'-bis-Säure (Azosalizylsäure) zu verwenden. Es wurden die optimalen Arbeitsbedingungen, das stoechiometrische Verhältnis, das Be: R = 2: 1 darstellt, und die Instabilitätskonstante mit dem Wert $3{,}4 \times 10^{4}$ festgelegt.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 322
D.K. 543. 42. 062: 546. 45

I. Grecu, M. Bojiță: **Physikalisch-chemische Untersuchungen in bezug auf das Guanetidinpikrat und analytische Anwendungen**

Pikrinsäure bildet mit Guanidinsulfat in saurem Medium (Essigsäure) das entsprechende Pikrat, ein gelbes, kristallinisches Präzipitat, mit dem Schmelzpunkt bei 136—137°C, schwer löslich in Wasser, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Äther, Methanol, teilweise löslich in Azeton, löslich in Dimethylformamid. Aufgrund dieser Reaktionen wurde eine neue gravimetrische, konduktometrische und spektrophotometrische Dosierungsmethode des Guanidinsulfats als solches oder in pharmazeutischen Tabletten entwickelt. Die Infrarotspektren der gebildeten Verbindung werden vergleichsweise mit dem Infrarotspektrum der Pikrinsäure und des Guanidinsulfats dargelegt.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 330
D.K. 001. 891: 543-4: 547. 495. 9

SOMMAIRE

Z. Cojocaru, C. Szantho, C. Nistor, H. Popescu, V. Nistor: **Recherches dans la série de certains hétérocycles pentagonaux à azote. VIII. L'obtention de certains 2-p-métoxyphényle-5-R-1,3,4-oxadiazols à activité cytostatique potentielle.**

On a synthétisé une série de 2-p-métoxyphényle-5-R-1,3,4-oxadiazols, par la cyclisation de certains N-acyl-N'-p-métoxybenzoilhydrazines, obtenues par l'hydrasidolyse des 1-acyl-3,5-diméthylpyrazols correspondants. On a étudié le comportement dans différentes réactions des 2-p-métoxyphényle-5-chlore (iode) méthyl-1,3,4-oxadiazols synthétisés, en le comparant à celui des composés correspondants acycliques N-chlore (iode) acétyl-N'-p-métoxybenzoil hydrazines. Ces derniers sont plus réactifs, ce qui dénote que le groupe >C=O a une influence plus grande sur la mobilité de l'halogène que le noyau oxadiazolique. L'étude du comportement de ces composés, basée sur la mobilité de l'halogène, est importante pour l'obtention d'une gamme variée de dérivés.
Les substances synthétisées présentent de l'importance en tant que cytostatiques potentiels. Les essais effectués sur des méristèmes radiculaires de Lepidium sativum L., comparés à 20 cytostatiques usuels mettent en évidence une activité cytodépressive élevée pour certains des composés et l'influence de certains groupes sur cette activité.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 269
C.D. 547. 77: 001. 891

I. V. Nicolescu, M. Brekner: **Les centres actifs sur la surface du carbone dispersé par des déterminations résonance électromagnétique sur spin et d'adsorption**

On estime que les propriétés d'utilisation du carbone dispersé ou du noir de fumée sont principalement déterminées par la physique et la chimie de la surface des particules et apparaissent comme une résultante de la structure des cristallites graphitiques, de certains groupements polaires chimiques, de la présence des centres paramagnétiques sur la surface de la particule. On a établi l'interdépendance entre les centres adsorbants et la quantité de polymère (caoutchouc synthétique) lié.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 275
C.D. 661. 666. 4: 541. 183: 678. 046. 2

S. Goldstein, Al. Duca: **Certains aspects de la fabrication industrielle de la vitamine B_{12}**

On présente certains aspects de la fabrication industrielle de la vitamine B_{12}, industrie particulièrement complexe, en raison des petites quantités véhiculées dans les phases de fabrication aussi bien que des procédés et des opérations technologiques utilisées (adsorptions sélectives, extractions aux solvants organiques, chromatographie sur colonne, fractionnements etc.), ce qui fait que ce produit médicamenteux soit aussi un modèle de technologie pour l'obtention d'un produit biochimique.
Après une brève présentation de la vitamine B_{12}, on passe en revue les sourses d'obtention, la biosynthèse et les facteurs de base de la biosynthèse, la biogenèse, les méthodes de séparation, de purification et de concentration.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 279
C.D. 577.164.16

L. BADEA, I. BELCEA

Contributions à l'optimisation des bilans de matériaux des systèmes chimiques complexes. II. Applications du modèle mathématique 291

V. PAMFIL

La séquence de calcul des schémas complexes interconnectés 295

M. MUNTEANU

Critères d'optimisation des tamis vibrants 299

V. GH. VODĂ

Au sujet de la précision des mesurages dans certains problèmes de chimie 304

C. FIROIU, O. IULIAN

Contributions à l'obtention des alliages Fe−Cr−Ni par voie galvanique. I. L'influence des conditions de travail sur la composition des alliages 307

ST. IVĂŞCANU, I. ANTONESCU

Au sujet du comportement de l'aluminium dans des solutions d'hypochlorite de sodium 311

E. DACIN, E. GLODEANU

L'épuration des eaux résiduelles impurifiées aux sels de vanadium..... 314

CHIMIE ANALYTIQUE

L. DARADICS, I. JIANU

Etude des produits de réaction obtenus à la synthèse des nonylphénols par le couplage de la chromatographie à couche mince avec la spectrographie en infrarouge 319

G. E. BAIULESCU, V. NISTREANU

Etude spectrophotométrique de la réaction du Be (II) avec le sel disodique de l'acide diphényl-4, 4'-bis (azosalicylique) 322

M. ROCŞIN, M. G. PLAUCHITIU

La détermination intraérythrocitaire des électrolytes (sodium, potassium et calcium) par la méthode de la photométrie à flamme 325

C. PĂTROESCU, A. TAŞCĂ, M. COJOCARU

Méthodes extractives-spectrophotométriques pour la détermination du fer des eaux minérales 328

I. GRECU, M. BOJIŢĂ

Recherches physico-chimiques concernant le picrate de guanétidine et applications analytiques 330

I. RIZESCU, T. LESSEN

Considérations sur les méthodes d'analyse pour le méthylate de sodium..... 335

C. Calistru, I. Siminiceanu: **Contributions à l'étude du processus d'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone à vapeur d'eau. II. L'analyse du processus sur la base du modèle mathématique**

On indique le mécanisme macrocinétique du processus, les modèles macrocinétiques possibles et on analyse les équations du modèle macrocinétique de transformation. On établit le modèle mathématique du processus qui se déroule selon le modèle macrocinétique de transformation dans un réacteur adiabatique avec déplacement idéal de la phase gazeuse. Le système d'équations différentielles qui constitue le modèle mathématique s'intègre numériquement et on donne aux paramètres cinétiques d'amples intervalles de variation. On obtient des données importantes concernant l'influence de la pression, de la température et de la composition initiale sur le processus.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 285
C.D. 542.943.7:546.262.3—31

L. Badea, I. Belcea: **Contributions à l'optimisation des bilans de matériaux des systèmes chimiques complexes. II. Applications du modèle mathématique**

On présente un exemple d'application du modèle mathématique général précédemment établi à la détermination du nombre optimum de stades de transformation d'une matière première en produits finis. On considère le processus d'obtention de certains produits finis à partir d'une matière première fraîche ou des matières premières secondaires résultées de la conversion de celle-ci, avec la prise en considération de toutes les possibilités de recirculation des matières premières non transformées.
La fonction d'efficience est exprimée en quatre variantes correspondant aux bénéfices différents pour les produits finis résultés.
On présente également un programme pour écrire les restrictions du modèle général pour des cas particuliers de celui-ci, qui peut être utilisé pour réduire le volume de travail et éviter les erreurs d'écriture des variables ou des constantes, dans les cas où le nombre de sous-systèmes et/ou de composants est très grand.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 291
C.D. 66.012.2:65.012.122

V. Pamfil: **La séquence de calcul des schémas complexes interconnectés**

Les processus comprenant plusieurs stades, représentés par des schémas complexes interconnectés nécessitent des calculs itératifs pour obtenir la convergence souhaitée des paramètres de recirculation. Le nombre des itérations et le volume des calculs peut être réduit au minimum si on établit une séquence optimum de calcul des stades composants.
L'article présente une méthode unitaire et générale pour établir une telle séquence, le critère d'optimisation étant la minimisation du nombre des paramètres de recirculation. La méthode peut être appliquée à un schéma avec n'importe combien de stades, de flux et de recycles et l'implémentation sur le calculateur est, en général, limitée à des schémas avec moins de 100 stades, ce qui couvre pratiquement tous les cas réels.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 295
C.D. 66.02:65.012.122

M. Munteanu: **Critères d'optimisation des tamis vibrants**

L'article contient une brève analyse du processus du tamisage, en vertu de laquelle on propose trois critères d'optimisation, à savoir dynamique, technologique et celui de la productivité. En rapport des données du problème, on considère l'un de ces critères comme essentiel, les deux autres introduisant des conditions restrictives supplémentaires dans le calcul du paramètre optimal. Les éléments qui entrent dans le calcul sont: la vitesse moyenne de la couche de matériel, l'accélération maximum de l'organe de travail et la quantité de matériel existante tout au long du tamis, capable de passer à travers les mailles du tamis.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 299
C.D. 621.928.235:65.012.122

C. Firoiu, O. Iulian: **Contributions à l'obtention des alliages Fe—Cr—Ni par voie galvanique. L'influence des conditions de travail sur la composition des alliages**

On a étudié l'influence de la composition de l'électrolyte, de la densité du courant, de la température, du pH et de l'agitation de l'électrolyte sur les compositions des alliages Fe—Cr—Ni et les rendements de courant à l'obtention de ces alliages.
En fonction des conditions de travail, pour un électrolyte donné, les compositions des alliages et des rendements de courant varient entre de larges limites. Ainsi, les compositions varient entre les limites: 10—80% Fa, 15—70% Cr et 0,5—5% Ni, les rendements totaux de courant entre 10—22 % et les rendements partiels de courant entre 0,5—15%.
La recirculation de l'électrolyte a une influence insignifiante sur les compositions des alliages et des rendements de courant.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 307
C.D. 669.15'26'24

E. Dacin, E. Glodeanu: **L'épuration des eaux résiduelles impurifiées aux sels de vanadium**

On indique les possibilités d'épuration par des méthodes physico-chimiques et biologiques des eaux résiduelles dans lesquelles des sels de vanadium sont présents. On examine tout particulièrement l'influence de la concentration du vanadium dans les eaux soumises à l'epuration biologique et on établit les limites admissibles des sels de vanadium dans ces eaux.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 314
C.D. 628.543

G. E. Baiulescu, V. Nistreanu: **Etude spectrophotométrique de la réaction du Be(II) avec le sel disodique de l'acide diphényl-4,4'-bis (azosalicylique)**

Les auteurs ont étudié les groupements analytiques fonctionnels pour Be(II) et ont proposé comme réactif pour la détermination spectrophotométrique de ce réactif entre les limites 0,01—0,45 μg Be(II)/cm³ le sel disodique de l'acide diphényl-4,4'-bis (azosalicylique). On a établi les conditions optimums de travail, le rapport stoechiométrique qui est Be: R = 2: 1, et la constante d'instabilité qui a une valeur de $3{,}4 \times 10^{-4}$.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 322
C.D. 543.42.062:546.45

I. Grecu, M. Bojiţă: **Recherches physico-chimiques concernant le picrate de guanétidine et applications analytiques**

L'acide picrique forme avec le sulfate de guanétidine en milieu acide (acide acétique), le picrate correspondant, précipité jaune cristallin, p.t. 136—137°C, difficilement soluble dans l'eau, la benzène, le tétrachlorure de carbone, l'éther, le méthanol, partiellement soluble dans l'acétone, soluble dans la diméthylformamide.
Sur la base de cette réaction, on a élaboré une nouvelle méthode gravimétrique, conductométrique et spectrophotométrique pour le dosage du sulfate de guanétidine comme tel ou des comprimés pharmaceutiques.
On donne les spectres en I.R. du composé formé, comparativement au spectre I.R. de l'acide picrique et du sulfate de guanétidine.

Rev. Chim. **25**, nr. 4, 1974, p. 330
C.D. 001.891:543—4:547.495.9

Un act de importanţă istorică pentru statul nostru: Alegerea tovarăşului Nicolae Ceauşescu în funcţia de preşedinte al Republicii Socialiste România

Ziua de 28 martie 1974 va rămîne adînc întipărită în istoria patriei, în conştiinţa poporului nostru.

În această zi memorabilă, înfăptuind voinţa întregii naţiuni, Marea Adunare Naţională, convocată în cea de a XII-a sesiune a celei de a VI-a legislaturi, a proclamat preşedinte al Republicii Socialiste România pe tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU, secretarul general al Partidului Comunist Român.

Votul unanim al Marii Adunări Naţionale este — în expresia cea mai grăitoare — votul întregului nostru popor, care vede în activitatea şi viaţa tovarăşului NICOLAE CEAUŞESCU o împlinire a năzuinţelor sale celor mai fierbinţi de libertate, bunăstare şi fericire. În această zi, toţi fiii neamului nostru au rostit într-un singur glas: SĂ TRĂIEŞTI ÎNTRU MULŢI ANI, TOVARĂŞE CEAUŞESCU, PRIMUL PREŞEDINTE AL REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA.

Evenimentul de la 28 martie 1974 are profunde semnificaţii. Viaţa de fiecare zi demonstrează cu prisosinţă că la fundamentarea ştiinţifică a politicii partidului şi statului nostru o contribuţie hotărîtoare a adus-o şi o aduce secretarul general al partidului, care, cu o neasemuită putere de muncă, este un exemplu strălucit de dăruire şi pasiune revoluţionară. De numele tovarăşului NICOLAE CEAUŞESCU este legat cursul politicii revoluţionare a partidului nostru, prestigiul de care se bucură patria noastră pe toate meridianele lumii.

În persoana tovarăşului NICOLAE CEAUŞESCU se întruchipează modelul de conducător de partid şi de stat comunist, devotat cu trup şi suflet cauzei poporului, a patriotului înflăcărat şi internaţionalist consecvent, omul care militează fără preget pentru cauza socialismului, pentru cauza păcii în lume.

În conştiinţa noastră, a tuturor, s-au întipărit adînc cuvintele jurămîntului care a răsunat solemn sub cupola Marii Adunări Naţionale: ,,Jur că îmi voi face întotdeauna datoria cu cinste şi devotament pentru strălucirea şi măreţia naţiunii noastre socialiste, a Republicii Socialiste România".

Este un legămînt în a cărui împlinire cred cu nestrămutată convingere toţi fiii patriei noastre. Pentru că este propriul lor legămînt de cetăţeni ai unei ţări puternice şi libere, stăpînă pe destinele ei. Pentru că sînt deplini încrezători în forţa care le călăuzeşte drumul spre viitor — Partidul Comunist Român.

Vibrantul legămînt al preşedintelui este izvorît din însăşi viaţa sa închinată slujirii cu devotament a ideilor de progres şi prosperitate a patriei, a demnităţii şi libertăţii ei. Cu toţii ştiu că, de peste patruzeci de ani, încă din fragedă tinereţe, tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU s-a identificat cu lupta clasei muncitoare împotriva exploatării, cu aspiraţiile celor asupriţi, a luptat pentru echitate şi dreptate socială, pentru progresul şi prosperitatea naţiunii, pentru triumful cauzei socialismului şi comunismului.

Cuvintele cu care este întîmpinat preşedintele pretutindeni ,,Ceauşescu şi poporul" răsună ca un simbol al unităţii indestructibile dintre partid şi popor, al stimei si recunoştinţei pentru omul de care sînt legate indisolubil toate înfăptuirile României zilelor noastre.

Cu competenţă şi pasiune tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU conduce în mod nemijlocit întreaga activitate pentru construirea societăţii socialiste multilateral dezvoltate, pentru ridicarea României pe noi trepte ale progresului şi civilizaţiei.

Dialogul cu poporul a devenit un atribut principal al întregii activităţi a preşedintelui nostru. Preţioasele îndrumări date în vizitele de lucru întreprinse în uzine, pe şantiere, în unităţile agricole din întreaga ţară, contribuie în mod hotărîtor la mobilizarea tuturor factorilor pentru realizarea cu succes a sarcinilor izvorîte din directivele PCR.

Avînd în fruntea partidului şi statului pe tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU, România s-a afirmat consecvent pe aria internaţională ca promotor al prieteniei şi colaborării cu ţările socialiste, cu toate ţările lumii, pentru statornicirea unor relaţii între state, pe baza principiilor dreptului şi echităţii internaţionale.

Gîndirea şi activitatea conducătorului partidului şi statului nostru au adus o hotărîtoare contribuţie la situarea teoriei şi practicii social-politice a partidului nostru pe un loc de frunte în cadrul circuitului internaţional de idei, la sporirea prestigiului Partidului Comunist Român, a poporului român.

De numele şi activitatea tovarăşului NICOLAE CEAUŞESCU sînt legate afirmarea, în conducerea ţării, a unui spirit realist, ştiinţific, înlăturarea subiectivismului, întronarea adevărului, criteriu fundamental al socialismului.

Dînd glas puternicelor sentimente de înaltă stimă şi profund respect pentru cel mai iubit fiu al poporului nostru, colectivele de muncitori, ingineri şi tehnicieni din uzinele, institutele de cercetare şi proiectare ale industriei chimice, alături de celelalte colective de muncă din întreaga ţară, au adresat tovarăşului NICOLAE CEAUŞESCU, preşedintele republicii vibrante mesaje de felicitare. ,,Strălucit continuator al marilor înaintaşi, întemeietori de ţară şi luptători pentru formarea şi neatîrnarea poporului român, legat cu toată fiinţa de popor, crescut şi educat la şcoala aspră a luptei revoluţionare, aţi închinat întreaga dumneavoastră energie cauzei poporului român, fericirii clasei muncitoare, ridicării prestigiului României în lume", se arată în telegrama petrochimiştilor de la Brazi. Toate mesajele au constituit o manifestare politică de amploare, o puternică expresie a unităţii în jurul partidului, a legăturilor dintre partid şi popor.

Cu prilejul alegerii primului preşedinte al Republicii Socialiste România, oamenii muncii din industria chimică şi-au înnoit legămîntul de a nu precupeţi nici un efort pentru a da viaţă hotărîrilor partidului, pentru a îndeplini programul Congresului al X-lea, al Conferinţei Naţionale, pentru a cinsti cu noi izbînzi în cincinal marile evenimente ale acestui an: cea de a XXX-a aniversare a eliberării şi cel de al XI-lea Congres al Partidului Comunist Român.

Jurămîntul depus de preşedintele Republicii Socialiste România în faţa Marii Adunări Naţionale şi a întregii naţiuni române

« Jur să slujesc cu credinţă patria, să acţionez cu fermitate pentru apărarea independenţei, suveranităţii şi integrităţii ţării, pentru bunăstarea şi fericirea întregului popor, pentru edificarea socialismului şi comunismului în Republica Socialistă România!

Jur să respect şi să apăr Constituţia şi legile ţării, să fac totul pentru aplicarea consecventă a principiilor democraţiei socialiste, pentru afirmarea în viaţa societăţii a normelor eticii şi echităţii socialiste!

Jur să promovez neabătut politica externă de prietenie şi alianţă cu toate ţările socialiste, de colaborare cu toate naţiunile lumii, fără deosebire de orînduire socială, pe baza deplinei egalităţi în drepturi, de solidaritate cu forţele revoluţionare, progresiste de pretutindeni, de pace şi prietenie între popoare!

Jur că îmi voi face întotdeauna datoria cu cinste şi devotament pentru strălucirea şi măreţia naţiunii noastre socialiste, a Republicii Socialiste România! »

Discursul solemn al preşedintelui Nicolae Ceauşescu

Stimate tovarăşe şi

stimaţi tovarăşi deputaţi

Doresc să încep prin a vă mulţumi dumneavoastră, aleşilor naţiunii, pentru încrederea ce mi-aţi acordat-o alegîndu-mă în cea mai înaltă şi de răspundere funcţie în stat — aceea de preşedinte al Republicii Socialiste România.

Este foarte greu să găsesc cele mai potrivite cuvinte pentru a da glas sentimentelor de care sînt cuprins în acest moment. Ştiu că încrederea pe care mi-aţi acordat-o dumneavoastră, ca şi încrederea şi dragostea pe care mi le arată întregul popor se datoresc faptului că, din momentul în care am intrat în mişcarea revoluţionară şi am devenit membru al Partidului Comunist Român, am slujit fără preget cauza eliberării sociale şi naţionale a poporului, cauza socialismului şi comunismului. De mai mulţi ani, partidul şi poporul mi-au încredinţat cele mai înalte răspunderi în partid şi în stat. Am făcut totul pentru a le duce la îndeplinire în cele mai bune condiţii, pentru înfăptuirea neabătută a politicii partidului nostru.

De la Congresul al IX-lea, patria noastră socialistă a parcurs o importantă etapă istorică pe calea dezvoltării sale economico-sociale, a ridicării bunăstării şi fericirii poporului. În toţi aceşti ani, am acţionat cu hotărîre, neabătut, pentru a uni energiile partidului, ale întregului popor în vederea înfăptuirii programului de dezvoltare multilaterală a ţării. Acum, în aceste împrejurări solemne, doresc să reafirm că toate măreţele înfăptuiri din aceşti ani — ca de altfel tot ceea ce am realizat în epoca construcţiei socialiste— reprezintă opera eroicei noastre clase muncitoare, care îşi îndeplineşte cu cinste misiunea de clasă conducătoare a societăţii, a harnicei şi minunatei ţărănimi muncitoare, care în strînsă alianţă cu clasa muncitoare constituie temelia de granit a orînduirii noastre socialiste, a talentatei intelectualităţi, care, în colaborare cu muncitorimea şi ţărănimea, aduce o contribuţie de preţ la înfăptuirea programului de dezvoltare a ţării noastre, opera tuturor oamenilor muncii, fără deosebire de naţionalitate. Iată de ce doresc să adresez, de la această înaltă tribună, cele mai calde mulţumiri poporului pentru încrederea ce mi-a acordat-o, pentru încrederea manifestată în partid, pentru abnegaţia şi devotamentul cu care a înfăptuit şi înfăptuieşte politica Partidului Comunist Român — expresie fidelă a intereselor sale supreme. (Aplauze puternice, prelungite).

Doresc, de asemenea, să subliniez şi cu acest prilej că toate marile realizări dobîndite de poporul nostru demonstrează convingător justeţea liniei politice generale marxist-leniniste a Partidului Comunist Român. Ele atestă cu tărie că partidul nostru a ştiut şi ştie să aplice, în mod creator, legităţile generale ale socialismului la condiţiile concrete din ţara noastră, identificînd cele mai potrivite căi de dezvoltare a forţelor de producţie, de organizare a societăţii, de edificare a noii orînduiri sociale. Succesele poporului român pe calea zidirii societăţii socialiste se datoresc faptului că partidul nostru s-a călăuzit şi se călăuzeşte neabătut, în întreaga sa activitate, de concepţia revoluţionară despre lume a proletariatului — materialismul dialectic şi istoric.

Am acţionat întotdeauna pentru întărirea partidului, a unităţii sale politice, organizatorice şi ideologice, pentru creşterea rolului politic conducător al partidului în toate domeniile de activitate, considerînd că aceasta este garanţia realizării cu succes a liniei sale generale, a programului său.

Pornind de la faptul că în ţara noastră locuiesc, de veacuri, şi cetăţeni de altă naţionalitate, am militat neabătut pentru realizarea în cadrul societăţii a deplinei egalităţi în drepturi şi a frăţiei în muncă şi luptă a tuturor oamenilor muncii, fără deosebire de naţionalitate. Am avut permanent în minte învăţămintele istoriei, care atestă cu putere de lege că numai în strînsă unitate, în condiţii de deplină egalitate în drepturi, oamenii muncii pot înfrînge exploatarea şi pot cuceri libertatea şi independenţa patriei, pot înfrînge orice greutăţi, pot asigura progresul societăţii, pot da viaţă idealului de libertate şi dreptate socială, pot înălţa edificiul socialismului în patria noastră. (Aplauze puternice).

Am acţionat neabătut pentru întărirea conducerii şi muncii colective în toate sectoarele de activitate. Înfăptuirea consecventă a principiilor conducerii şi muncii colective a permis participarea activă a tuturor cadrelor de partid şi de stat, a maselor largi populare, la elaborarea şi înfăptuirea politicii interne şi externe a partidului.

Tocmai faptul că organele de partid şi de stat au acţionat în strînsă unitate, au dezbătut larg problemele dezvoltării ţării, a permis găsirea celor mai potrivite căi pentru progresul societăţii noastre. Iată de ce sînt pe deplin conştient că marile sarcini care stau în faţa partidului şi poporului nostru nu pot fi înfăptuite decît aplicînd neabătut principiile conducerii şi muncii colective, unind eforturile maselor populare, valorificînd înţelepciunea poporului nostru. Aceasta asigură victoria în făurirea societăţii socialiste multilateral dezvoltate, a comunismului în România! (Aplauze puternice).

Nu trebuie uitată nici un moment necesitatea întăririi statului, a creşterii rolului său de organizator în toate domeniile de activitate, necesitatea de a veghea necontenit la întărirea forţelor noastre armate, la ridicarea capacităţii de apărare a patriei, de a acorda atenţie întăririi organelor de stat, ale Ministerului de Interne şi Justiţiei, pentru a-şi putea îndeplini înda-

toririle față de patrie și popor în conformitate cu Constituția și legile țării.

Am considerat că are o importanță de prim ordin apărarea hotărîtă a intereselor poporului muncitor, respectarea cu sfințenie a legalității socialiste, a Constituției și legilor țării. Vă asigur că și în viitor, atîta timp cît voi avea încrederea partidului și poporului, voi face totul pentru respectarea Constituției și legilor țării, pentru ca societatea noastră să fie o societate demnă, liberă, a unor oameni stăpîni pe destinele lor, care își făuresc, așa cum doresc ei, viitorul. (Aplauze puternice). Pornind de la principiile comuniste, am promovat criticarea deschisă și intransigentă a abuzurilor și greșelilor săvîrșite în trecut; împreună cu organele de partid și de stat au fost luate măsuri ferme pentru a le pune capăt și a face imposibilă repetarea lor, apreciind că asemenea manifestări și practici sînt străine atît orînduirii socialiste, cît și firii poporului nostru, moralității și simțului său de omenie și dreptate. (Aplauze puternice).

Întotdeauna am pornit de la principiul că trebuie să creăm cel mai larg cadru organizatoric pentru participarea activă și efectivă a maselor populare la conducerea diferitelor sectoare de activitate, la luarea hotărîrilor privind dezvoltarea societății noastre socialiste. Perfecționarea continuă a democrației socialiste, făurirea de către poporul însuși, în mod conștient, a propriului său destin constituie o cerință legică a mersului înainte al societății noastre pe calea socialismului și comunismului și de aceea vom face totul și în viitor pentru a asigura cel mai larg cadru de manifestare a personalității umane și de participare a maselor la conducerea tuturor sectoarelor de activitate, a întregii noastre societăți. (Aplauze puternice).

Pornind de la faptul că esența politicii partidului nostru, rațiunea supremă a socialismului însuși, este ridicarea bunăstării și fericirii omului, am făcut totul pentru ca, pe măsura dezvoltării forțelor de producție, a creșterii avuției naționale, să sporească continuu nivelul de trai material și spiritual al poporului. S-a acționat permanent pentru asigurarea manifestării plenare în cîmpul vieții sociale a personalității umane, pentru ca omul să se simtă liber și stăpîn a tot ceea ce se înfăptuiește în societatea noastră, pentru a da fiecăruia posibilitatea să-și valorifice din plin calitățile și talentele în slujba progresului multilateral al patriei. Vom face și în viitor totul pentru realizarea directivelor Congresului al X-lea și ale Conferinței Naționale ale partidului privind ridicarea necontenită a nivelului de trai, dezvoltarea relațiilor noi, socialiste, înfăptuirea principiilor și normelor de convietuire socială, a eticii și echității socialiste.

Poporul român, înfăptuind neabătut programul Partidului Comunist, a asigurat dezvoltarea economico-socială impetuoasă a țării, îndeplinirea cu succes a sarcinilor trasate de Congresul al X-lea al partidului; realizările de pînă acum demonstrează că poporul este hotărît să realizeze înainte de termen prevederile planului cincinal.

La plenarea Comitetului Central din zilele trecute au fost adoptate o serie de măsuri ce urmează a fi înscrise pe ordinea de zi a actualei sesiuni a Marii Adunări Naționale. Printre documentele ce vor fi puse în dezbatere se află și Proiectul legii cu privire la retribuirea muncii. Noua lege este chemată să dea expresie noilor realități din țara noastră, schimbărilor produse în forțele de producție, în relațiile de producție, să afirme cu putere în viață principiile socialiste — ca bază a noului sistem de retribuire.

Vom sărbători anul acesta, cu rezultate remarcabile, a XXX-a aniversare a eliberării patriei de sub dominația fascistă. Vom păși în deceniul următor al noii istorii a țării cu hotărîrea fermă de a asigura dezvoltarea economico-socială tot mai accelerată a României socialiste, crearea unei baze materiale superioare, necesare ajungerii din urmă a țărilor avansate din punct de vedere economic, edificării societății socialiste multilateral dezvoltate, creării condițiilor pentru trecerea treptată spre comunism.

Doresc, de la această înaltă tribună, să vă asigur pe dumneavoastră, să asigur partidul, întregul popor, că, în îndeplinirea înaltelor răspunderi ce mi s-au încredințat, nu voi precupeți nimic pentru unirea eforturilor partidului și poporului în vederea realizării cu succes a programului partidului, pentru împlinirea năzuințelor poporului nostru de bunăstare și fericire. (Aplauze puternice).

Pornind de la faptul că între politica internă și externă există o strînsă unitate dialectică, am acționat permanent pentru înfăptuirea consecventă a directivelor Congresului al X-lea și Conferinței Naționale privind dezvoltarea relațiilor internaționale ale României, creșterea contribuției sale la cauza progresului social, a colaborării și păcii în lume.

Punem în mod constant la temelia politicii noastre externe dezvoltarea prieteniei și colaborării multilaterale cu toate țările socialiste, extinderea și consolidarea relațiilor cu țările care au pășit pe calea dezvoltării economico-sociale independente, întărirea solidarității cu toate forțele progresiste; acționăm, totodată, în spiritul coexistenței pașnice, pentru amplificarea raporturilor reciproc avantajoase cu toate statele lumii, fără deosebire de orînduire socială.

Consider că în realizarea marilor răspunderi încredințate de partid și popor am datoria de a promova neabătut această politică și vă asigur, dragi tovarăși, că nu voi precupeți nici un efort pentru a înfăptui politica externă trasată de Congresul al X-lea și de Conferința Națională ale partidului. (Vii aplauze). Țara noastră va acționa cu toată fermitatea în sprijinul mișcărilor de eliberare națională, al forțelor progresiste de pretutindeni, militînd pentru a se pune capăt politicii imperialiste de forță și dictat, colonialismului și neocolonialismului. Vom lupta pentru respectarea dreptului fiecărui popor de a fi pe deplin stăpîn pe bogățiile lui, pe destinele sale, de a-și făuri viața așa cum o dorește, fără nici un amestec din afară. Vom așeza și în viitor relațiile României cu celelalte state pe baza principiilor deplinei egalități în drepturi, respectului independenței și suveranității naționale, neamestecului în treburile interne și avantajului reciproc. Afirmarea tot mai puternică în lume a acestor principii constituie garanția instaurării unei politici noi, de colaborare și pace între toate națiunile. Militînd pentru promovarea acestor principii în relațiile dintre toate statele, poporul român a obținut prieteni pe toate meridianele globului. Tratatele de prietenie, declarațiile și comunicatele comune semnate

cu zeci și zeci de state și în care aceste principii sînt proclamate cu putere arată consecvența și hotărîrea cu care România socialistă acționează pentru statornicirea unor noi relații, democratice, în viața internațională. Se pune mai mult ca oricînd, la ordinea zilei, problema generalizării acestor relații în toate domeniile. Se impun relații echitabile în colaborarea și schimburile economice. Am în vedere, în primul rînd, raportul între prețul materiilor prime și cel al produselor industriale, accesul tuturor națiunilor, în condiții de deplină egalitate, atît la materii prime, cît și la tehnologii avansate. Aceasta constituie o necesitate pentru dezvoltarea viitoare a omenirii, pentru lichidarea rapidă a subdezvoltării, pentru crearea pe planeta noastră a unei lumi mai drepte și mai bune. (Aplauze puternice).

Trăim o epocă de mari transformări revoluționare, sociale și naționale, de afirmare în lume a voinței popoarelor, de promovare a unor relații noi între state, bazate pe deplină egalitate și respect reciproc.

Este necesar să facem totul pentru încheierea cu succes, încă în acest an, a Conferinței general-europene, care trebuie să ducă la așezarea raporturilor dintre statele continentului pe principii noi, să asigure o largă colaborare între toate țările europene, să dea mai multă garanție fiecărui popor că se va putea consacra dezvoltării sale economico-sociale, fără pericolul vreunei agresiuni sau imixtiuni din afară. Înfăptuirea securității în Europa va constitui, fără îndoială, un eveniment de importanță istorică nu numai pentru țările europene, dar și pentru întreaga omenire.

De asemenea, considerăm că trebuie depuse eforturi susținute pentru realizarea unei păci drepte și juste în Orientul Mijlociu. Aceasta presupune retragerea Israelului din teritoriile arabe ocupate în urma războiului din 1967, asigurarea independenței și integrității tuturor statelor din zonă. În același timp, este necesară asigurarea drepturilor poporului palestinian la autodeterminare, a dreptului de a-și organiza viața în mod liber, corespunzător voinței sale.

Mai mult ca oricînd trebuie să acționăm pentru lichidarea tuturor surselor de conflict și încordare, pentru soluționarea problemelor litigioase dintre state pe cale pașnică, excluzîndu-se forța și amenințarea cu forța din viața internațională.

Acum, în aceste momente, doresc să asigur, încă o dată, pe prietenii noștri de peste hotare, toate națiunile lumii că poporul român își va respecta cu sfințenie angajamentele, acționînd neobosit pentru afirmarea principiilor noi de relații între state, pentru promovarea politicii de prietenie și colaborare între toate statele și națiunile lumii. (Vii aplauze). Vom milita neabătut pentru creșterea rolului Națiunilor Unite, al celorlalte organisme internaționale, pentru dreptul fiecărui popor, fără deosebire de mărime sau orînduire socială, deci și al țărilor mici și mijlocii, de a participa activ la soluționarea tuturor problemelor internaționale, fiind convinși că numai pe această cale se pot găsi soluțiile cele mai adecvate marilor probleme care preocupă omenirea, se pot asigura dezvoltarea pașnică a omenirii, progresul economico-social al fiecărei națiuni. (Aplauze puternice).

În ce mă privește, doresc să reafirm încă o dată că, în îndeplinirea înaltelor răspunderi ce mi s-au încredințat, voi face totul ca partidul, poporul nostru să înfăptuiască neabătut această politică externă ce corespunde pe deplin intereselor României socialiste, cît și intereselor celorlalte țări, ale tuturor națiunilor, cauzei prieteniei, colaborării, progresului și păcii în lume.

În încheiere, doresc să asigur încă o dată Marea Adunare Națională, partidul, întregul popor că voi face totul pentru a fi demn de cinstea și încrederea ce mi s-au acordat. Voi servi întotdeauna, în orice împrejurare, interesele poporului, voi acționa pentru dezvoltarea economico-socială a țării, pentru întărirea independenței și suveranității sale, pentru triumful socialismului și comunismului în România. (Aplauze puternice).

Exprimînd mulțumiri pentru încrederea acordată, pentru urările ce mi s-au adresat, doresc, la rîndul meu, să vă adresez dumneavoastră, întregului partid și popor cele mai bune urări de succes în activitatea de înflorire a României socialiste.

Vă doresc tuturor, întregului nostru popor multă sănătate, fericire, viață îmbelșugată și pace!

Trăiască și să înflorească continuu, liberă și independentă, patria noastră socialistă — Republica Socialistă România!

Trăiască și să se dezvolte prietenia și colaborarea României cu țările socialiste, cu toate statele lumii în lupta pentru o lume mai bună și mai dreaptă, pentru pace și colaborare internațională!

(Aplauze puternice, îndelungate; minute în șir asistența, în picioare, aclamă îndelung, într-o atmosră de puternic entuziasm, pe întîiul președinte al Republicii Socialiste România, tovarășul Nicolae Ceaușescu).

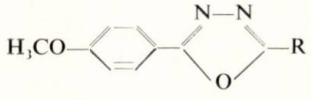
Zenaida Cojocaru, Claudia Szanthó, C. Nistor, H. Popescu şi Victoria Nistor

CERCETĂRI ÎN SERIA UNOR HETEROCICLI PENTAGONALI CU AZOT

VIII. Obţinerea unor 2-*p*-metoxifenil-5-R-1,3,4-oxadiazoli cu activitate citostatică potenţială

În cercetările anterioare [1, 2], s-a arătat că nucleul 1,3,4-oxadiazolic poate fi utilizat cu succes în sinteza de substanţe cu activitate biologică, el avînd, în general, o influenţă favorabilă. Ciclizarea anumitor compuşi biologic activi la oxadiazoli are ca rezultat păstrarea sau chiar potenţarea activităţii, mai ales în cazurile în care constelaţia anumitor grupe active se păstrează şi în cazul derivaţilor oxadiazolici.

Bazaţi pe unele rezultate anterioare [3], privind acţiunea mitodepresivă a unor 2-R-5-R′-1,3,4-oxadiazoli, în această lucrare s-a propus obţinerea unor derivaţi ai 2-*p*-metoxifenil-1,3,4-oxadiazolului-5 substituiţi, cu grupe favorabile acestei activităţi:



Se menţionează că restul *p*-metoxifenil se întîlneşte şi în citostaticul „Tace" (Clorotrianisenum), iar componenta — N — N —, în citostaticul hidrazinic „Natulan".

Substanţele sintetizate ar putea prezenta importanţă ca agenţi protectori faţă de radiaţiile UV, fiind cunoscut că unii derivaţi 2-*p*-metoxifenil-5-aril-1,3,4-oxadiazolici, prezenţi în maxime de absorbţie în U.V. într-un domeniu convenabil, se utilizează în acest scop, intrînd în compoziţia unor patente de pudre, unguente [4, 5].

Unul din obiectivele principale [6] îl constituie obţinerea unor 2-R-5-halometil-1,3,4-oxadiazoli şi studiul comportării lor în diferite reacţii, comparativ cu compuşii corespunzători aciclici, N-acil-N′-haloacetil-hidrazine.

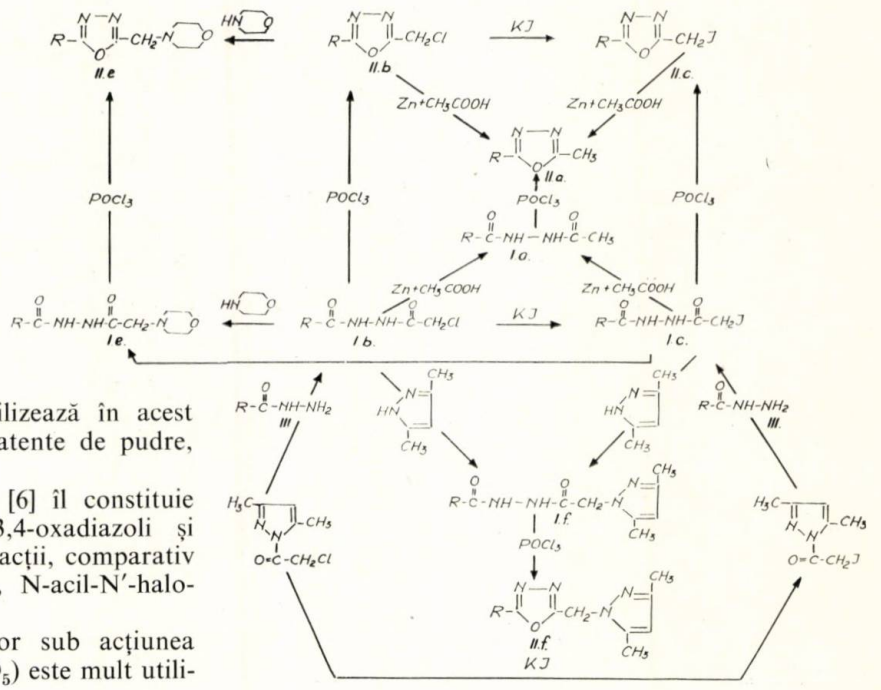
Ciclizarea N,N′-diacil-hidrazinelor sub acţiunea diferiţilor agenţi ($POCl_3$, $SOCl_2$, P_2O_5) este mult utilizată şi constituie una din metodele cele mai convenabile de obţinere a 1,3,4-oxadiazolilor 2,5-disubstituiţi [1, 2].

O dificultate deosebită prezintă însă prepararea N-acil-N′-haloacetil-hidrazinelor, cu atît mai mult cu cît haloacethidrazidele nu au putut fi obţinute pînă în prezent în stare liberă [7, 8].

De aceea, în cercetările anterioare [9] s-a elaborat o nouă metodă de obţinere a N-acil-N′-clor(iod)acetil-N′-acil-hidrazinelor, prin hidrazidoliza 1-clor(iod) acetil-3,5-dimetil-pirazolilor, sintetizaţi într-o altă lucrare [10].

Studiul comportării acestor compuşi, bazat pe mobilitatea halogenului, prezintă importanţă pentru obţinerea unei game variate de derivaţi, după cum se poate vedea în schema 1.

N-cloracetil-N′-*p*-metoxibenzoil-hidrazina (I b), obţinută prin hidrazidoliza 1-cloracetil-3,5-dimetil-pirazolului, a constituit materia primă iniţială, atît pentru obţinerea unor N-R-acetil-N′-*p*-metoxibenzoil-hidrazine care au fost apoi ciclizate la 2-*p*-metoxifenil-5-R-metil-1,3,4-oxadiazoli, cît şi pentru sinteza 2-*p*-metoxifenil-5-clormetil-1,3,4-oxadiazolului, din care, apoi, s-au obţinut 2-*p*-metoxifenil-5-R-metil-1,3,4-oxadiazoli identici.



Schema 1. Obţinerea şi reacţii ale N-acil-N′-clor(iod)acetil-N′-acil-hidrazinelor.

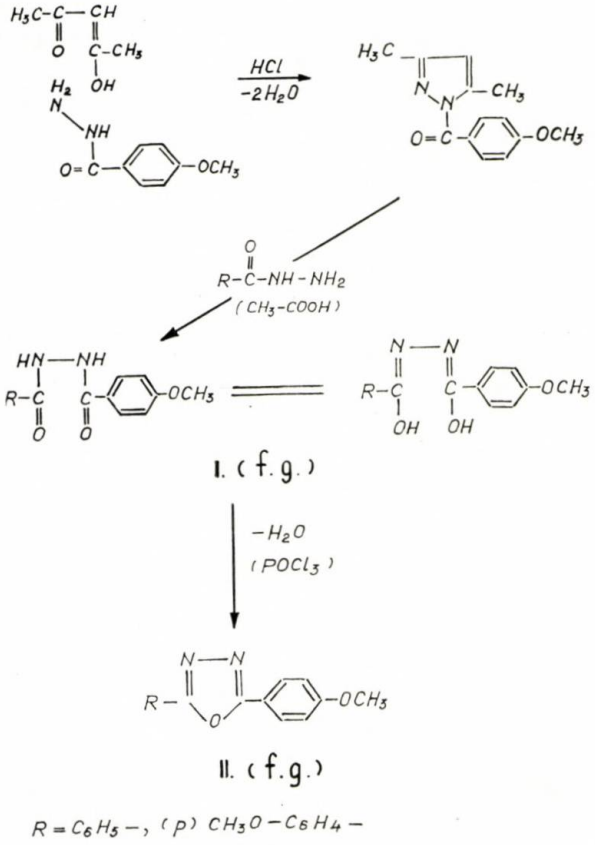
Din reacţiile prezentate (schema 1) rezultă că atomul de clor (iod) prezintă o mobilitate şi o reactivitate corespunzătoare aşteptărilor noastre.

Privindu-se comparativ reactivitatea halogenului din 2-*p*-metoxifenil-5-clor(iod)metil-1,3,4-oxadiazoli (II c,d) şi din N-clor(iod)acetil-N′-*p*-metoxibenzoil-hidrazine (I c,d), se constată că acesta din urmă reacţionează, în general, mai uşor în reacţiile prezentate, ceea ce denotă o reactivitate mai mare a halogenului din componenta haloacetil, datorită influenţei grupei >C=O asupra mobilităţii acestuia, care se pare a fi mai mare decît cea a nucleului 1,3,4-oxadiazolic.

Cu toate că, în general, nucleul oxadiazolic este sensibil la acţiunea reducătorilor, în reacţia de reducere cu zinc şi acid acetic, el s-a dovedit stabil, fapt care ilustrează că stabilitatea nucleului oxadiazolic depinde atît de natura substituenţilor, cît şi de natura reducătorului.

Trebuie menţionat că ciclizarea N,N′-diacilhidrazinelor, în toate cazurile, s-a efectuat sub acţiunea $POCl_3$, obţinîndu-se rezultate bune.

Pentru a putea aprecia influenţa grupei *p*-metoxifenil asupra activităţii mitodepresive, în afară de compuşii obţinuţi pe baza mobilităţii halogenului (schema 1), s-au sintetizat şi doi compuşi oxadiazolici (II f,g) cunoscuţi în literatura de specialitate [11] şi care s-au obţinut după schema 2.



Schema 2. Sinteza de 2-*p*-metoxifenil-5-R-oxadiazoli.

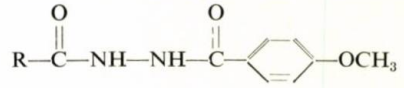
Partea experimentală

Prepararea N-cloracetil-N′-p-metoxibenzoil-hidrazinei (I b)

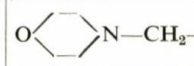
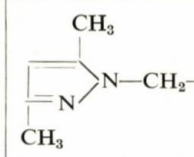
— 1,66 g (0,01 mol) compus III (12) şi 1,72 g (0,01 mol) 1-cloracetil-3,5-dimetilpirazol (10) se tratează cu 5 ml acid acetic glacial. Totul intră în soluţie, iar amestecul de reacţie se încălzeşte de la sine. În scurt timp, începe să se depună o substanţă albă, cristalină. Se lasă la temperatura camerei circa 2 ore, apoi se filtrează şi se recristalizează din etanol. P.t. = 192°C. Randament 90% (tabela 1).

Tabela 1

N—R-ACETIL-N′-*p*-METOXIBENZOIL — HIDRAZINE



I (a — g)

Subst. I	R	Formula brută greutatea moleculară	P.t. °C solvent recristalizare	N% calculat	N% găsit
a	CH_3—	$C_{10}H_{12}N_2O_3$ 208,214	152—3 (EtOH)	13,45	13,60
b	$ClCH_2$—	$C_{10}H_{11}ClN_2O_3$ 242,659	191—2 (EtOH dil.)	11,54	11,42
c	JCH_2—	$C_{10}H_{11}JN_2O_3$ 334,110	194 (descomp) (EtOH)	8,38	8,64
d		$C_{14}H_{19}N_3O_4$ 293,319	134—5 (H_2O)	14,32	14,12
e		$C_{15}H_{18}N_4O_3$ 302,330	252—3 (EtOH)	18,52	18,38
f		$C_{15}H_{12}N_2O_2$ 252,270	147 (EtOH)	11,10	11,20
g	CH_3O—	$C_{16}H_{14}N_2O_3$ 282,296	164 (EtOH)	9,92	9,79

Prepararea N-iodacetil-N′-p-metoxibenzoil-hidrazinei (I c)

a) 1,66 g (0,01 mol) compus III şi 2,64 g (0,01 mol) 1-iod-acetil-3,5-dimetil-pirazol [10] se tratează cu 5 ml acid acetic glacial şi se procedează ca în cazul preparării I b. Randament 93% (tabela 1).

b) 2,42 g (0,01 mol) compus I b şi 1,82 g (0,011 mol) iodură de potasiu se încălzesc cu circa 20 ml etanol la reflux 1 oră şi 30 min. Se filtrează fierbinte, soluţia se răceşte, se diluează cu apă. Substanţa depusă se filtrează, se spală cu apă şi se recristalizează din alcool. P.t. = 194°C (descomp).

Amestecul cu substanţa preparată prin metoda *a* nu dă depresiune la topire. Randament 85% (tabela 1).

Prepararea N-acetil-N′-p-metoxibenzoil-hidrazinei (I a)

a) 1 g compus I b sau I c se tratează cu 15 ml acid acetic glacial şi 1 g pulbere de zinc şi se menţine

pe baia de apă în fierbere circa 20 minute. Se filtrează fierbinte. Se îndepărtează o parte din acid acetic şi se diluează cu apă. Substanţa depusă se filtrează şi se recristalizează din etanol (tabela 1).

b) 1,66 g (0,01 mol) compus III (12) se dizolvă în 5 ml acid acetic glacial, se tratează cu 1,38 g (0,01 mol) 1-acetil-3,5-dimetilpirazol [10] şi se procedează ca la prepararea substanţei I b (tabela 1).

Amestecul substanţelor obţinute prin ambele metode nu dă depresiune la topire.

Prepararea N-[morfolil (1)]-acetil-N'p-metoxibenzoil-hidrazinei (I d)

— 2,42 g (0,01 mol) compus I b sau 3,34 g compus I c se dizolvă în circa 15 ml etanol absolut, se tratează cu 1,74 g (0,02 mol) morfolină şi se încălzeşte la reflux 4 ore. Amestecul de reacţie se răceşte, iar clorhidratul de morfolină depus se filtrează. Filtratul se concentrează, iar reziduul se recristalizează din apă. Randament 70% (tabela 1).

Prepararea N-[3,5-dimetil-pirazolil (1)]-acetil-N'-p-metoxibenzoil-hidrazinei (I e)

— 2,42 g (0,01 mol) compus I b sau 3,34 g (0,01 mol) compus I a se dizolvă în circa 15 ml etanol absolut, se tratează cu 1,92 g (0,02 mol) 3,5-dimetilpirazol (10) şi se încălzeşte la reflux 5 ore, apoi se răceşte, se diluează cu apă, se filtrează şi se recristalizează din etanol (tabela 1).

Prepararea N-benzoil-N'-p-metoxibenzoil-hidrazinei (I f) şi N,N'-bis (p-metoxibenzoil)-hidrazinei (I g)

— 1,66 g (0,01 mol) compus III se tratează cu 10 ml acid clorhidric 2 N. Amestecul de reacţie se răceşte cu gheaţă şi se tratează cu 1,1 g (0,011 mol) acetilacetonă dizolvată în 2 ml etanol absolut. Totul intră în soluţie şi, în foarte scurt timp, se depune o substanţă albă cristalină. Amestecul de reacţie se menţine la gheaţă timp de 30 de minute, apoi se filtrează şi se spală cu apă rece (IV, tabela III).

— 0,01 mol benzhidrazidă sau compus III se tratează cu 5 ml acid acetic glacial şi 2,30 g compus IV şi se procedează ca la prepararea compusului I b. Se obţin astfel substanţele I f şi I g (tabela 1).

Prepararea 2-p-metoxifenil-5-clormetil-1,3,4-oxadiazolului (II b)

— 1 g compus I b se tratează cu 10 ml oxiclorură de fosfor şi se încălzeşte cu precauţie la reflux circa 30 de minute. Excesul de oxiclorură de fosfor se distilă sub presiune redusă, iar reziduul se răceşte şi se tratează cu gheaţă. Substanţa depusă se filtrează, se spală cu apă rece şi se recristalizează din etanol diluat. Randament 90% (tabela 2).

Prepararea 2-p-metoxifenil-5-iodmetil-1,3,4-oxadiazolului (II c)

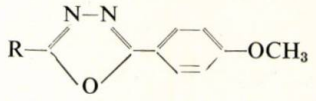
a) S-a procedat în mod asemănător ca la prepararea compusului II b, plecînd de la 1 g compus I c. S-a obţinut substanţa II c.

Randament 40% (tabela 2).

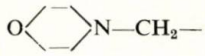
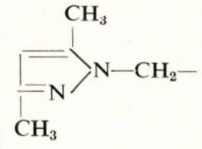
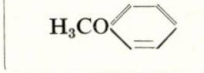
b) S-a procedat în mod asemănător ca la prepararea compusului I c metoda b, plecînd de la substanţa II b. S-a obţinut substanţa II c. Randament 80% (tabela 2).

Tabela 2

2-*p*-METOXIFENIL-5-R-1,3,4-OXADIAZOLI



II (a — h)

II	R	Formula şi greutatea moleculară	P.t. °C solvent recristalizare	N% calculat	N% găsit
a	CH_3—	$C_{10}H_{10}N_2O_2$ 190,200	86—7 (H_2O)	14,72	14,60
b	$ClCH_2$—	$C_{10}H_9ClN_2O_2$ 224,645	94—5 (EtOH dil.)	12,47	12,52
c	ICH_2—	$C_{10}H_9JN_2O_2$ 316,096	114—5 (EtOH)	8,85	9,07
d		$C_{14}H_{17}N_3O_3$ 275,304	104—5 (H_2O)	15,28	15,08
e		$C_{15}H_{16}N_4O_2$ 284,315	118 (H_2O)	19,70	19,53
f		$C_{15}H_{14}N_2O_3$ 270,285	191—2 (EtOH)	10,36	10,11
g		$C_{16}H_{16}N_2O_4$ 300,310	230—1 (EtOH)	9,32	9,42

Amestecul substanţelor preparate prin metodele *a* şi *b* nu dă depresiune la topire.

Prepararea 2-p-metoxifenil-5-metil-1,3,4-oxadiazolului (II a)

a) S-a procedat în mod asemănător ca la prepararea compusului I a prin metoda *a*, plecînd de la 1 g de compus II b sau 1 g de compus II c. S-a obţinut substanţa II a (tabela 2).

b) S-a procedat în mod asemănător ca la prepararea compusului II b, plecînd de la substanţa I a. S-a obţinut substanţa II a.

Randament 80% (tabela 2).

Amestecul substanţelor preparate prin metodele *a* şi *b* nu dă depresiune la topire.

Prepararea 2-p-metoxifenil-5-morfolil (1) metil-1,3,4-oxadiazolului (II d)

a) Se procedează ca în cazul preparării compusului I d, plecînd de la 2,24 g substanţă II b, sau 3,16 g compus II c. Se obţine substanţa II d. Randament 60% (tabela 2).

b) Se procedează ca în cazul preparării compusului II b. După ce se toarnă pe gheaţă, soluţia se neutralizează cu amoniac, se extrage cu eter de petrol, se separă stratul eteric, se îndepărtează solventul, iar reziduul se recristalizează din apă. Se obţine substanţa II d. Randament 40% (tabela 2).

Amestecul de substanțe preparate prin ambele metode nu dă depresiune la topire.

Substanțele II e, II f și II g au fost preparate după procedeul utilizat la prepararea compusului II b (tabela 2).

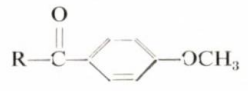
Substanțele sintetizate au fost testate din punct de vedere al efectului mitodepresiv exercitat de suspensiile acestora în metil-celuloză, asupra meristemelor radiculare de Lepidium sativum L., prin metoda unui nou biotest [13]. Aprecierea efectului mitodepresiv s-a efectuat comparativ cu acțiunea exercitată de 20 citostatice uzuale în clinica oncologică.

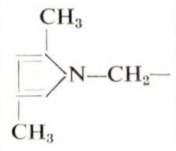
Se constată că activitatea mitodepresivă a oxadiazolilor și a compușilor intermediari studiați crește în următoarea ordine: *p*-metoxi-benzhidrazida < 2-*p*-metoxifenil-5-R-oxadiazoli < N-acil-N′-*p*-metoxi-benzoil-hidrazine [14].

Resturile halo-metil și 3,5-dimetil-pirazolil, precum și introducerea celui de al doilea rest *p*-metoxifenil duc la creșterea activității mitodepresive [14].

Tabela 3

DERIVAȚI R-*p*-METOXIBENZOILICI,



Subst.	R	Formula și greutatea moleculară	P.t. °C solvent recristalizare	N% calculat	N% găsit
III	$H_2N—NH—$	$C_8H_{10}N_2O_2$ 166,178	139 (H_2O)	16,85	17,06
IV		$C_{13}H_{14}N_2O_2$ 230,264	48 (EtOH)	12,16	12,43

Substanțele cercetate au o acțiune mitodepresivă care se ridică la nivelul citostaticelor uzuale și justifică trecerea lor în etapa ulterioară de „screening antitumoral".

Concluzii

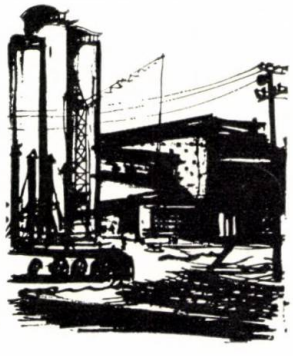
— S-au sintetizat o serie de 2-*p*-metoxifenil-5-R-1,3,4-oxadiazoli, prin ciclizarea unor N-acil-N′-*p*-metoxibenzoil hidrazine, obținute prin hidrazidoliza 1-acil-3,5-dimetil-pirazolilor corespunzători.

— S-a studiat comportarea, în diferite reacții, a 2-*p*-metoxifenil-5-clor (iod) metil-1,3,4-oxadiazolilor sintetizați, comparativ cu compușii corespunzători aciclici N-clor(iod) acetil-N′-*p*-metoxibenzoil-hidrazine, aceștia din urmă fiind mai reactivi, ceea ce denotă că grupa >C=O are o influență mai mare asupra mobilității halogenului decît nucleul oxadiazolic.

— Substanțele sintetizate prezintă importanță ca citostatice potențiale, testările efectuate pe meristeme radiculare de Lepidium sativum L., comparativ cu 20 de citostatice uzuale, scoțînd în evidență o activitate mitodepresivă ridicată pentru unii din acești compuși, ca și influența unor grupe asupra acestei activități.

Bibliografie

1. Cojocaru, Z. Congresul Național de Farmacie, București, 1968.
2. Cojocaru, Z., Abraham, M., Ciovica, C., A VIII-a Ses. șt. I.M.F. Tg. Mureș 1971, volumul de rezumate, p. 168.
3. Cojocaru, Z., Andronescu, E., Ghiran, D., Tamaș M., Peteu, E., Radu, A., Congr. Națion. de Farmacie, București, 1968, vol. rezum. p. 194.
4. Siegrist, A. E., (Ciba) — Pat. Swiss. 347.977 1960 C.A., 55, 22343 b, 1960.
5. Siegrist, A. E., (Ciba) — Pat. Swiss. 366.837 1963, C.A., 60, 2953 a, 1964.
6. Cojocaru, Z., Chindris, E. a VII-a Ses. șt. I.M.F. Tg. Mureș 1970, 01. rezum. p. 105.
7. Buyle, R., van Overstraeten, A., Eloy, F., C.A., 61, 2996 a, 1964.
8. Buyle, R., Helv. Chim. Acta 47, 8, 2249, 1964.
9. Cojocaru, Z., Moga Iuga M., Chindris, E., Abraham, M., Rev. Chim. (Buc.), (trimisă pentru publicare).
10. Cojocaru, Z., Baclesanu, C., Rev. Medicală (Tg. Mureș), XVII, 3—4, 415, 1971.
11. Grekov, A. P., Kulakova, L. N., Svaika, O. P., J.O.H. 29, 9, 3054, 1959.
12. Stolle, R., J. Prakt. Chem., **74**, 13, 1906.
13. Gagiu, F., Cacoveanu, A., Nistor, C., Daicoviciu, C., Chim. Therap. **VII**, 1, 40—41, 1972.
14. Cojocaru, Z., Nistor, C., Szantho, C., Congr. Națion. de Farmacie, București, 1973, Vol. Rezum. p. 420—421.



M. Contineanu și Aristița Ivan

R.P.E. aplicată la studiul descompunerii termice a benzofenonazinei

În literatura de specialitate există puține informații asupra descompunerii termice a benzofenonazinei [1, 2]. H i r s c h [2], analizînd cromatografic produșii de reacție formați între 350 și 500°C, imaginează un mecanism de reacție cu participarea unor specii intermediare radicalice, care să explice formarea acestor produși.

Singurul mod prin care pot fi puși în evidență radicalii indicați de H i r s c h în mecanismul său este tehnica R.P.E.

Partea experimentală

Benzofenonazina obținută prin descompunerea termică în vid a difenildiazometanului [3] s-a recristalizat de două ori din hexan. Spectrele R.P.E. s-au înregistrat la temperatura camerei, la un aparat ART 5 care operează în banda X, avînd cîmpul magnetic modulat în înalta frecvență (100 Kc/s).

Descompunerea termică a benzofenonazinei s-a efectuat între 260 și 490°C, folosind o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 1.

Rezultate și discuții

La piroliza benzofenonazinei s-a pus în evidență un singlet fără structură hiperfină cu $g = 2{,}003$ și $\Delta H = 9{,}56\ G$, stabil la temperatură ridicată (fig. 2).

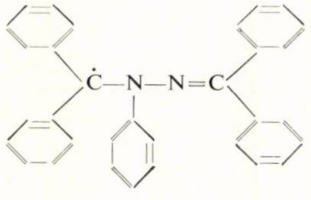
Factorul de despicare spectroscopică (g) s-a calculat folosind ca standard peroxilamina disulfonată.

Experiențele efectuate pe probe vidate și nevidate arată că semnalul înregistrat nu este influențat de prezența O_2 din aer. Pentru a pune în evidență o eventuală structură hiperfină, s-a încercat diluarea cu benzen a probei ce conține semnal.

Din păcate însă, nu s-a constatat în asemenea condiții existența structurii hiperfin .

S-a urmărit variația intensității semnalului în timp, la temperatură constantă (izoterma de reacție). După cum se vede din figura 3, intensitatea semnalului crește repede, pentru ca apoi să rămînă constantă.

Avînd în vedere că semnalul nu prezintă structură hiperfină, se consideră că specia observată trebuie să fie radicalul:



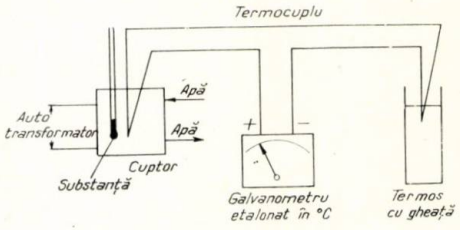


Fig. 1. Schița instalației folosite pentru piroliza benzofenonazinei.

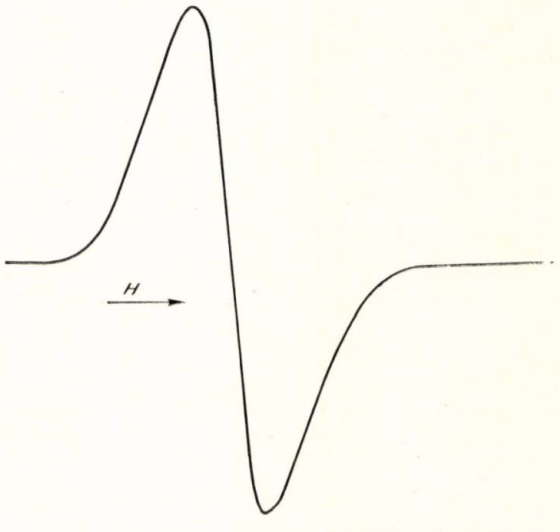


Fig. 2. Forma semnalului R.P.E. înregistrat.

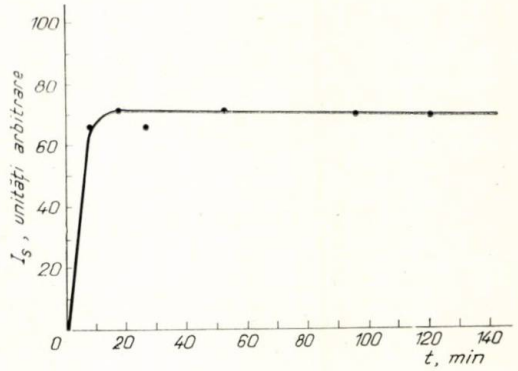


Fig. 3. Variația intensității semnalului, funcție de timp la temperatura de 440°C.

Acesta este unul din radicalii incluși de Hirsch în mecanismul propus de el, pentru a explica descompunerea termică a benzofenonazinei.

Mai mult decît atît, existența unui platou al intensității semnalului este o indicație că se realizează un proces staționar la care viteza de formare a radicalului este egală cu cea de dispariție. Această constatare concordă, de asemenea, cu mecanismul propus de Hirsch, în care specia radicalică fiind un intermediar, la echilibru există numai concentrația corespunzătoare stării staționare, care este și înregistrată.

Înălțimea platoului crește cu creșterea temperaturii, ceea ce denotă că la temperaturi mai mari intensitatea semnalului, deci concentrația de echilibru a radicalului, este mai mare.

În concluzie, studiul efectuat arată că schema de reacție propusă de Hirsch, cu includerea unor specii radicalice intermediare, este reală.

Bibliografie

1. Bun Hoi, N. P. și Saint Ruf Germain „Bull. Soc. Chim. Fr." **1**, 1970, p. 343.
2. Hirsch, S. S. J. Org. Chem. **32**, 1967, p. 2433.
3. Oncescu, T., Contineanu, M. și Bălăceanu, G. Rev. Roumaine Chim. **17**, 1972, p. 213.

▲ ▲ ▲

Cronică

DEZBATEREA TEHNICĂ CU PRIVIRE LA PROBLEMELE RIDICATE DE FABRICAȚIA SODEI CAUSTICE ÎN PREZENT ȘI VIITOR ÎN R.S.R.

C.N.I.T. — București și M.I.Ch. — București în colaborare cu C.J.I.T. — Bacău și C.I.T. — Combinatul Petrochimic-Borzești au organizat în zilele de 14 și 15 februarie 1974 o dezbatere tehnică privind fabricația sodei caustice. La dezbatere au participat reprezentanți ai Ministerului Industriei Chimice, cadre didactice din învățămîntul superior, specialiști din institutele de cercetare și proiectare, precum și specialiști din unitățile de producție.

În prima zi lucrările au fost conduse de inginerul Sorin Teodor.

Înainte de dezbaterea referatelor au vorbit Dir. gen. ing. Bunea de la Combinatul Petrochimic-Borzești, care a relevat importanța ce trebuie acordată electrolizei, ținînd seama de faptul că sarea este o materie primă ce se găsește din abundență în țara noastră, prof. ing. Constantinescu Anton din partea C.N.I.T. și M.I.Ch. și ing. Borta din partea Direcției Tehnice M.I.Ch.

În continuare, au fost susținute următoarele referate: „Tendințe moderne în construcția și exploatarea noilor instalații de electroliză cu catod de mercur și diafragmă" de ing. A. Teodoru de la IPROCHIM; „Celule de electroliză cu diafragmă și electrozi bipolari" de ing. V. Mureșan de la IPROCHIM; „Utilizarea anozilor de titan în instalațiile de electroliză" de ing. Fedeleș de la C.I.P.A. — Rm. Vîlcea; „Stații de redresare a curentului alternativ pentru instalațiile de electroliză" de dr. ing. I. Nicolae de la IPROCHIM și „Influența vibrării electrodului asupra procesului de descărcare anodică a clorului" de prof. ing. Facsko Gh. și Philips R. A doua zi lucrările au fost conduse de prof. ing. Constantinescu Anton. S-au susținut următoarele referate: „Probleme de exploatare în instalațiile de electroliză cu diafragmă și catod de mercur" de ing. Gh. Bursuc de la C. P. Borzești; „Consumuri energetice și studiul reducerii acestora în instalațiile de electroliză. Comparație între metoda cu diafragmă și catod de mercur" de ing. Gh. Satu de la IPROCHIM; „Electroliza clorurii de potasiu în celule cu catod de mercur" de ing. Buia de la I. C. Turda; „Instalații moderne de topire a sodei caustice" de ing. Vasiliu de la C.I.P.A. — Rm. Vîlcea, „Probleme de poluare cu mercur a mediului de la instalațiile de electroliză cu catod de mercur" de ing. V. Cîndea de la I.C.P.R.P., „Instalații de evaporare a leșiilor de sodă caustică de la celule cu diafragmă" de ing. A. Hălcescu de la C. P. Borzești; „Procedee moderne de lichefiere a clorului" de ing. Vasiliu de la C.I.P.A — Rm. Vîlcea și „Căile de reducere a tensiunii de lucru (V) în celulele de electroliză cu catod de mercur" de dr. ing. T. Rodeanu de la I. C. Turda.

Pe marginea referatelor s-au purtat o serie de discuții care au scos în evidență necesitatea inițierii unor cercetări privind problemele legate de electroliză, care să ducă la modernizarea și îmbunătățirea instalațiilor.

Unele din aceste probleme sînt: comparație între celulele cu diafragmă și cu mercur, înlocuirea anozilor de grafit cu anozi de titan, consum minim de energie, reducerea la minimum a poluării etc.

LIA BIRNBAUM

SIMPOZION INTERNAȚIONAL: CHIMIA PRODUSELOR NATURALE

Între 24 și 28 iunie 1974, va avea loc la Ottawa (Canada) al 9-lea simpozion internațional cu privire la chimia produselor naturale, organizat de IUPAC. Temele acestui simpozion sînt:

— sinteze totale ale unor produse naturale;
— structuri de proprietăți ale unor produse naturale;
— produse naturale cu interes medical;
— transformări ale unor produse naturale;
— chimia mărilor și insectelor;
— chimia bio-organică.

Informații: M.K. Ward, Executive Secretary, 9. Inter. Symposium on the Chemistry of Natural Products, c/o National Research Council of Canada, Ottawa, Canada KIA OR6

I. V. Nicolescu, M. Brekner

Centri activi de pe suprafața carbonului dispers prin determinări R.E.S. și de adsorbție

La interacțiunea chimică a negrului de fum cu macromoleculele elastomerilor, rolul determinant este atribuit grupărilor chinonice [1] și a centrilor paramagnetici care pot interacționa cu radicali liberi ce apar în cursul procesului de vulcanizare.

Lucrarea prezintă unele elemente noi în studiul fizico-chimic al suprafeței acestui solid activ bazîndu-se pe:

a) determinări de rezonanță electronică de spin;

b) determinări de adsorbție a butadienei prin metoda gaz-cromatografică.

A. Determinări de rezonanță electronică de spin (R.E.S.)

Cu această metodă au fost cercetate tipurile de negru de fum denumite MPC; HAF; SRF, comparativ cu o probă de Philblack O.

Măsurătorile au fost efectuate cu un spectrometru de tip JES-3B de proveniență japoneză. S-a lucrat în banda *X* a frecvențelor de aproximativ 9500 Mhz. Intensitatea cîmpului magnetic a variat în jurul a 3 300 gauss.

Astfel de cercetări pot furniza o serie de informații cu privire la natura și geneza centrilor paramagnetici de pe suprafața negrului de fum [2, 3, 4].

Probele au fost degazate la 150 și 200°C, la vacuum de 10^{-4} mm Hg, și apoi tratate în modul următor:

— oxidare treptată cu acid azotic timp de 6; 24; 48 ore;

— tratament termic la 600, 1000 și 1500°C.

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabela 1.

Mai importante sînt următoarele rezultate:

Fiecare tip de negru de fum dă un semnal de rezonanță caracteristic, cu o lărgime specifică a liniei (ΔH):

MPC = 1,50—5,30 gauss

HAF = 50—70 gauss

SRF (din metan) = 10—25 gauss.

Prin oxidare, lărgimea liniei se reduce sensibil. După 6 ore de oxidare a negrului de fum HAF cu acid azotic concentrat, valoarea ΔH se reduce de la 60 gauss la 2,4—2,6 gauss.

Îngustarea liniei R.E.S. se explică prin reducerea interacțiunii spin-spin dintre centrii paramagnetici datorită oxidării acestor centri.

Este foarte probabil ca acest fenomen să fi determinat lărgirea liniei R.E.S. a produselor comerciale.

În faza de formare a negrului de fum în reactor, are loc oxidarea centrilor paramagnetici.

Tabela 1

REZULTATELE R.E.S. OBȚINUTE

Denumirea probelor	g	ΔH gauss	Spini nr./g
MPC	2,0024	1,15	$1{,}07 \cdot 10^{20}$
HAF	2,0022	90,72	$0{,}8 \cdot 10^{20}$
Philblack O	2,0031	54,4	$0{,}8 \cdot 10^{20}$
SRF	2,0023	8,80	$1{,}5 \cdot 10^{20}$
HAF (6 ore oxidare)	2,00064	2,6	$0{,}5 \cdot 10^{17}$
HAF (24 ore oxidare)	2,00064	2,21	$1{,}06 \cdot 10^{18}$
HAF (48 ore oxidare)	2,00064	2,4	$0{,}5 \cdot 10^{18}$
MPC calcinat la 600°C	2,0000	1,02	$0{,}68 \cdot 10^{20}$
MPC calcinat la 1000°C	1,9934	1,03	$0{,}97 \cdot 10^{18}$
MPC calcinat la 1500°C	1,999	1,02	$0{,}76 \cdot 10^{18}$
HAF calcinat la 1000°C	1,9993	26,8	$1{,}15 \cdot 10^{18}$
HAF calcinat la 1500°C	1,9934	14,58	$0{,}26 \cdot 10^{18}$
Cărbune activ	1,993	0,79	$0{,}82 \cdot 10^{16}$

g = factor Landé
ΔH = lărgimea liniei R.E.S.

Tratamentele termice ale negrului de fum duc, în general, la reducerea concentrației de spini, conform fenomenului care se explică prin creșterea componenței cristalin-grafitice a particulei de negru de fum.

Tratamentele termice ale negrului de fum la temperaturi de peste 1000°C duc la linii R.E.S. asimetrice, similare liniei R.E.S. a cărbunelui activ.

B. Determinări de adsorbție a butadienei prin metoda gaz cromatografică

S-au cercetat proprietățile de adsorbție ale unor tipuri reprezentative de negru de fum cu ajutorul metodei gaz-cromatografice, folosind capacitatea de adsorbție a negrului de fum față de butadienă. Rezultatele obținute pot fi, eventual, corelate cu interacțiunea negrului de fum cu lanțurile polimere ale cauciucului sintetic.

Determinarea parametrilor cromatografici a dus la obținerea următoarelor mărimi utile pentru caracterizarea suprafețelor de negru de fum:

— Volumul specific de retenție V_g respectiv a coeficientului cromatografic de repartiție K:

$$V_g = \frac{V_N}{W_S} = K$$

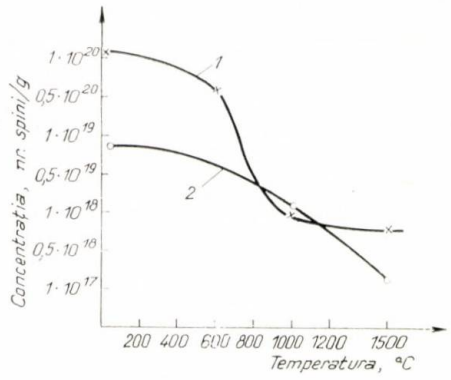


Fig. 1. Variația concentrației numărului de spini în funcție de tratamentul termic:
1 — negru de fum MPC; *2* — negru de fum HAF-oxidat.

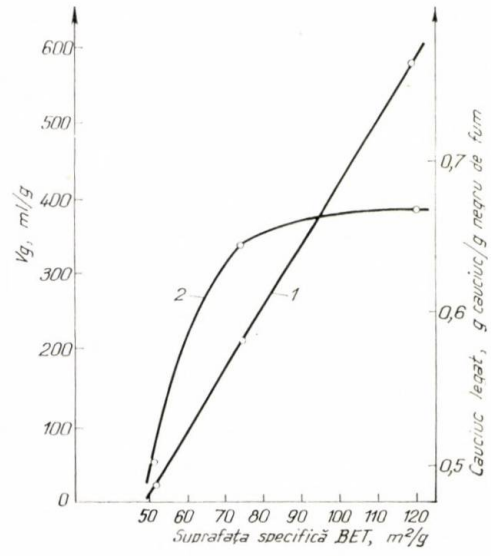


Fig. 2. Variația volumelor specifice de reținere V_g a butadienei:
1 — V_g butadienă la 40°C; *2* — cauciuc legat (g cauciuc/g negru de fum).

în care V_N reprezintă volumul net de reținere și W_S cantitatea de negru de fum în grame.

Parametrul V_g se determină din timpul de retenție t_{Ri}. Acest parametru este o mărime termodinamică, fiind legată de căldura de adsorbție prin relația:

$$\log V_g = \frac{-\Delta H}{2{,}3\ RT} + \text{const.}$$

unde R este constanta gazelor.

Efectuînd măsurători de adsorbție la diferite temperaturi, din panta dreptelor $\log V_g — f\left(\frac{1}{T}\right)$, se obține căldura de adsorbție.

Suprafața specifică s-a determinat din izotermele de tip Langmuir ale adsorbției butadienei. Pornind de la volumul componentului adsorbit V_m la formarea unui strat monomolecular (care se obține prin liniarizarea izotermelor, din ordonata la origine), s-a calculat suprafața specifică, după relația [5]:

$$S = \frac{S_0 \cdot V_m}{W_S}$$

unde S_0 reprezintă suprafața pe care se dispune în strat monomolecular 1 ml de component.

În același timp, s-a încercat stabilirea unei relații între variația V_g cu suprafața specifică, cît și cu cantitatea de cauciuc legat, ceea ce rezultă din rezultatele înscrise în figura 2.

În scopul corelării datelor de adsorbție cu proprietățile de utilizare ale negrului de fum în tehnologia de prelucrare a cauciucului, s-au determinat proprietățile fizico-mecanice ale vulcanizatelor obținute din aceste produse, considerînd ca proprietate de referință rezistența la rupere a vulcanizatelor.

Din figura 3 rezultă o corelare satisfăcătoare între valorile volumelor specifice de retenție (V_g) obținute la adsorbția butadienei și variația rezistenței la rupere a vulcanizatelor.

Această corelare arată că mărimile determinate caracterizează cu suficientă exactitate activitatea suprafeței negrului de fum.

Valorile suprafeței specifice active determinate din izotermele de adsorbție a butadienei sînt sensibil mai mici decît cele ale suprafeței specifice BET a produsului inițial; 5m²/g față de 100m²/g; sau 2 m²/g față de 45 m²/g.

De aici rezultă că la interacțiunea negrului de fum cu cauciucul participă numai aproximativ 4% din suprafața BET a negrului de fum și că de aceiași centri activi se ancorează numai aproximativ 0,05—0,09% din membrii monomerici din lanțurile macromoleculare ale cauciucului.

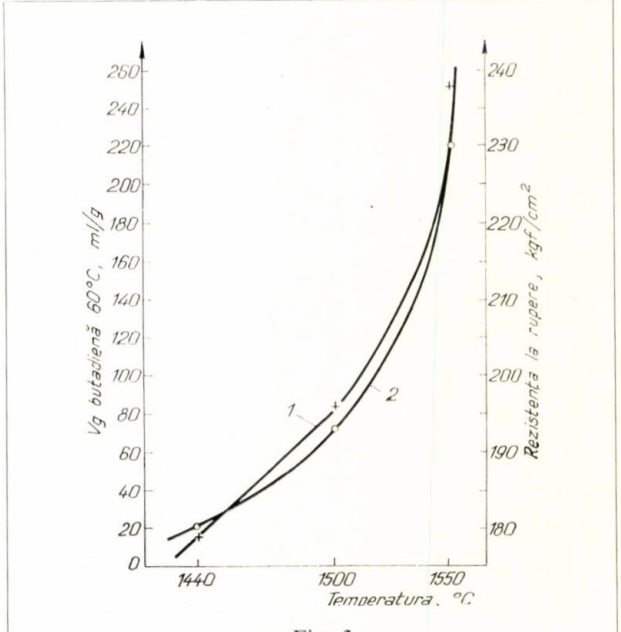


Fig. 3:
1 — volumele specifice de reținere V_g a butadienei; *2* — valorile „Bound rubber" în raport cu rezistența la rupere a vulcanizatelor.

Concluzii

1. Din studiul structurii chimice a negrului de fum prin metoda rezonanței electronice de spin, rezultă că fiecare tip de negru de fum se caracterizează printr-o linie R.E.S. de o anumită lărgime ΔH, determinată, foarte probabil, de procesul de oxidare a suprafeței particulei în faza de formare.

Prin oxidare ΔH scade brusc, fapt care se consideră că s-ar datora interacțiunii bipolare dintre centrii paramagnetici, prin actul oxidativ al acestora.

2. Tratamentul termic al negrului de fum duce la reducerea concentrației de spin și la o linie R.E.S. asimetrică, apropiată ca formă de cea a cărbunelui activ.

3. Rezistența la rupere a vulcanizatelor de cauciuc, una dintre proprietățile de utilizare ale negrului de fum, este bine caracterizată prin proprietățile adsorbante, puse în evidență prin parametrul V_g determinat prin metoda gaz-cromatografică.

Bibliografie

1. Hallum, J. V., Drushel, H. V., J. Phys. Chem. **62**, 1958, p. 110.
2. Collins, R. L., Bell, M. B., Kraus, G. Rubber World, 1958, p. 139, 219.
3. Spatman, J. W., Chem. And. Ind. 1961, p. 1 532; Rev. Gen. Cautchoucs 3, 1964, p. 417.
4. Charlier, A., Taglang, P. J. Chim. Phys. **63**, 1966, nr. 4, p. 572.
5. Piringer, O., Tataru, E., Cromatografia în fază gazoasă, Ed. tehnică 1969, p. 222—224.

▼ ▼ ▼

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

La ICECHIM: Microproducția — Preocupare permanentă

La Institutul Central de Cercetări Chimice din Capitală a fost introdus în limbajul curent al specialiștilor termenul de microproducție care definește preocuparea permanentă pentru diminuarea cheltuielilor de cercetare, scurtarea drumului științei spre unitățile industriale și folosirea intensivă a aparaturii laboratoarelor și instalațiilor pilot.

În anul 1974 în unitățile acestui institut s-a trecut la extinderea și generalizarea acțiunii de microproducție, eficiența acesteia estimîndu-se la 43 mil. lei — valoarea unor produse de primă necesitate, care în majoritatea cazurilor erau procurate cu eforturi valutare, pentru industriile chimică, electrotehnică, farmaceutică, ușoară, de mase plastice etc.

Astfel, prin valorificarea unor lucrări proprii specialiști ai Institutului de cercetări chimice ICECHIM din București vor realiza în acest an o microproducție în valoare de circa 3,5 mil. lei. De asemenea, în urma unor cercetări încheiate de curînd de către specialiști de la ICECHIM, a fost elaborată o nouă tehnologie de obținere din deșeuri a triclorbenzenului — materie primă pentru industria de pesticide.

Atelierul de mecanică fină de la CFS Săvinești produce parțial

La Combinatul de fibre sintetice Săvinești a intrat parțial în funcțiune atelierul de mecanică fină. Este vorba de hala de prelucrări mecanice dotată cu mașini unelte de înaltă tehnicitate. Numai această capacitate va produce 25 000 repere care vor fi folosite ca piese de schimb necesare instalațiilor și utilajelor industriale. Deosebit de important este faptul că prin realizarea în uzină a acestor repere se reduce în mod substanțial efortul valutar.

La atelierul de mecanică fină de la CFS Săvinești vor continua lucrările prevăzute pentru etapa a 2-a cu termen în anul viitor. Urmează deci să intre în producție o modernă turnătorie și o secție de tratament termic.

La Combinatul Chimic Rm. Vîlcea — un spor de producție de 70%

Secțiile din componența uzinelor din cadrul Combinatului chimic Rm. Vîlcea, au avut prevăzute în planul de producție pe trimestrul I 1974 sarcini sporite față de perioada corespunzătoare a anului precedent, corelate cu potențialul tehnic al echipamentelor tehnologice din dotare. De altfel, pe întreg combinatul, cifrele de plan sînt superioare, 1974 marcînd o importantă creștere a producției — peste 70% — obținută în principal prin punerea în folosință a noilor capacități aflate în construcție: oxoalcooli II, produși cloruranți II, monomer și PVC, cît și prin atingerea parametrilor proiectați la noua uzină de sodă predată beneficiarului, cu o primă linie de fabricație încă din 1973.

A intrat în funcțiune al doilea calcinator de la Uzina de sodă-3

În cadrul probelor tehnologice complexe care continuă la Uzina de sodă 3 din cadrul Combinatului Chimic Rm. Vîlcea a intrat în funcțiune și cel de al doilea calcinator cu o capacitate de 215 t sodă calcinată pe zi. Noul utilaj s-a comportat foarte bine, suportînd în mod corespunzător proba de încărcare la capacitatea maximă.

Începerea producției curente de sodă calcinată în noua uzină, completată de experiența acumulată timp de aproape un an de zile de către oamenii muncii care-și desfășoară activitatea în cadrul uzinelor existente, va permite atingerea parametrilor proiectați cu trei luni mai devreme decît se stabilise inițial, asigurîndu-se în acest fel, o însemnată cantitate suplimentară de sodă calcinată.

În întîmpinarea aniversării a 30 de ani de la eliberarea patriei de sub jugul fascist și congresului al XI-lea al P.C.R.

La Combinatul chimic Făgăraș, de unde a fost lansată chemarea la întrecere socialistă pe ramură, planul la producția globală va fi depășit cu 30 mil. lei, iar la producția marfă cu 15 mil. lei. Peste prevederile stabilite vor fi realizate producții suplimentare de 100 t anilină, 700 t săruri organice. Economiile vor cuprinde 3 500 000 m^3 gaz natural și 650 000 kWh energie electrică. Un efort deosebit, în acest scop, depune colectivul condus de maistrul Vichentie Pică, erou al muncii socialiste, care lucrează la secția anilină-benzen. Pentru îmbunătățirea proceselor tehnologice, se aplică aici o inițiativă valoroasă, și anume ,,Întrecerea bunelor idei''. O altă inițiativă, ,,Contul colector de economii ale grupei sindicale'', contribuie la reducerea consumului de gaz metan și energie electrică. Cu un kilowat/oră economisit se pot produce: 25,5 kg îngrășăminte cu azot sau 4,5 kg rășini, ori 2 kg anilină. Dintr-un metru cub de gaz metan economisit, rezultă: 0,842 kg amoniac, 1,70 kg fenol, sau 2,03 kg azotat de amoniu.

★

Chimiștii de la Întreprinderea AZUR-Timișoara, care s-au angajat să atingă încă din acest an sarcinile planului cincinal, utilizează, cu randament sporit, capacitățile de producție în toate schimburile de lucru, depășind lună de lună sarcinile de plan.
În același timp, aici au fost asimilate noi sortimente de emailuri poliuretanice, vopsele refractare și grunduri.

★

Preocuparea pentru îmbunătățirea continuă a parametrilor tehnici și calitativi ai produselor s-a materializat la COLOROM-Codlea, prin asimilarea în producție a unui colorant pentru imprimare în industria textilă și a altuia pentru dispersie. Din planul acestui an, produsele noi au o pondere de 20%.

★

Răspunzînd la chemarea Combinatului chimic Făgăraș, chimiștii de la Tr. Măgurele aplică un plan concret de măsuri în vederea depășirii, în acest an, a producției globale cu 11 mil. lei și a producției marfă cu 8 mil. lei. Urmează să se realizeze un volum suplimentar de piese de schimb, în valoare de 1 mil. lei; de asemenea se vor utiliza mașinile-unelte de la strungărie la un indice de maximum 87%, și se va scurta simțitor durata reviziilor generale. Prin intensificarea activității de cercetare vor intra în fabricație noi sortimente de îngrășăminte complexe greu levigabile, destinate solurilor irigate. Se urmărește, totodată, realizarea prin surse proprii a unor noi instalații, precum și automatizarea instalației de azotat de amoniu soluție, conform proiectului tehnologic modificat, cu aparatură și dispozitive din țară.

★

La Combinatul de produse sodice-Govora se aplică măsuri deosebite în vederea economisirii energiei electrice. Prin reducerea numărului lămpilor fluorescente și cu vapori de mercur cu 60%, se economisesc, anual, 97 000 kWh. Ca urmare a îmbunătățirii parametrilor de alimentare cu energie electrică, se realizează anual o economie de 6 380 000 lei.

★

Sporește contribuția sectorului mecanic la funcționarea neîntreruptă a instalațiilor Combinatului de îngrășăminte chimice din Tg. Mureș. Ca urmare, în prezent, indicele de încărcare a strungurilor este de 100%; s-au asimilat cu succes în producție: schimbătoare de căldură pentru gaze, ulei, leșie, apă; axe de pompe de motoare; rotoare de pompe într-o diversificare foarte mare; tije, bucșe, segmenți. O parte dintre aceste utilaje s-au obținut în colaborare cu alte întreprinderi din țară.

S. Goldstein şi Al. Duca

Aspecte ale fabricaţiei industriale de vitamină B_{12}

Printre elementele care interesează cel mai mult umanitatea trebuie avute în vedere acelea a căror prezenţă este indispensabilă materiei vii şi a căror reînnoire nu este decît incomplet asigurată pe căi naturale.

În acest sens, problema vitaminelor datează mai de mult, şi ea a frămîntat viaţa, implicînd dezvoltarea simultană a unor ramuri importante din domeniul biologiei şi al chimiei. Vitaminele acţionează asupra organelor şi ţesuturilor, reglînd procesele metabolice principale. Lipsa accentuată sau relativă a vitaminelor din organism duce la boli carenţiale, avitaminoze, care produc tulburări specifice fiecărei vitamine şi se pot solda cu moartea omului sau a animalului.

O incursiune succintă în istoria vitaminei B_{12} ne pune în faţă o maladie misterioasă şi fatală — anemia pernicioasă — care se manifesta printr-un proces anormal de formare şi maturaţie a celulelor sangvine, lipsa integrităţii funcţionale a sistemului nervos, a mucoasei limbii şi a traiectului alimentar. Pînă în anul 1926, cînd Minot şi Murphy [1] descoperă eficacitatea folosirii ficatului crud în alimentaţie, anemia pernicioasă provoca, anual, în S.U.A., moartea a peste 10.000 de oameni [2].

Pentru izolarea vitaminei B_{12} din ficat au fost necesare investigaţii şi tehnici de lucru dintre cele mai moderne, care au antrenat colective ştiinţifice prestigioase din întreaga lume, pentru ca, după 22 de ani de muncă intensă, în anul 1948, preparatul roşu-cristalin să poată fi prezentat omenirii de către Rickes [3], în S.U.A. şi Lester Smith şi Parker [4], în Anglia.

Imediat, s-a constatat că vitamina B_{12} este activă în tratamentul anemiei pernicioase, producînd remisiuni hematologice şi neurologice complete, cu eficacitate şi în unele anemii megaloblastice înrudite. Cercetări ulterioare au evidenţiat rolul biochimic al vitaminei B_{12} care participă, indirect, într-o serie de procese biosintetice, cum sînt: sinteza serinei din glicină, sinteza metioninei din homocisteină, sinteza nucleului porfirinic, sinteza acizilor nucleici, respectiv a bazelor purinice şi pirimidinice etc. [5].

Întrebuinţările vitaminei B_{12} sînt variate, atît ca produs farmaceutic, cît şi în zootehnie, ca biostimulator al creşterii în greutate al animalelor, statisticile existente denotînd că producţia mondială a acestei vitamine este în continuă creştere [6—9].

I. Prezentare şi izolare

Pînă în anul 1930, purificarea extractelor de ficat înregistrase progrese evidente, dar toate încercările de a izola „factorul anemiei pernicioase" (APAF) au eşuat, datorită conţinutului foarte mic de APAF în ficat, care, astăzi, este evaluat la 0,376—1,25 g/t. În această direcţie, cercetările au fost mult îngreunate şi de lipsa unei metode de laborator care să permită testarea rapidă şi corectă a „principiului hepatic" din ficat.

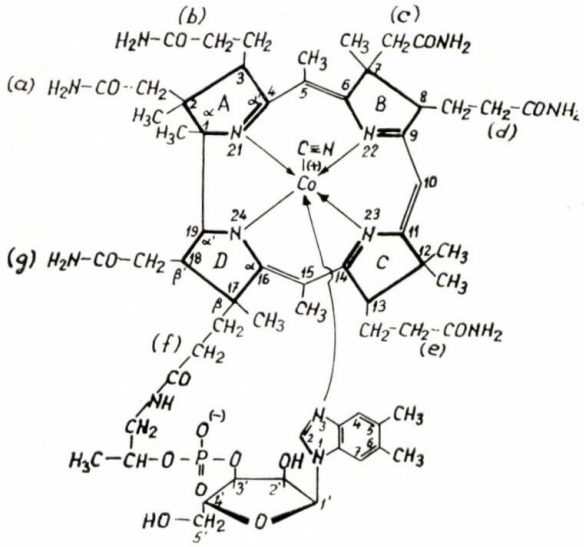
În timpul celui de al doilea război mondial, s-a observat la animale că, urmare a unei alimentaţii vegetale unilaterale, prezentau tulburări de nutriţie. Ele au fost explicate prin lipsa „factorului proteic animal" (APF), deoarece simptomele dispăreau la adăugarea de extracte din reziduuri animale şi chiar excremente animale, trăgîndu-se concluzia că APF rezultă prin degradare organică bacteriană, datorită microorganismelor [10]. În anul 1947, s-a constatat că APAF şi APF erau două substanţe sinonime, datorită lui Shorb [11], care a descoperit că factorul de creştere necesar microorganismului Lactobacillus Lactis Dorner este prezent în extractul de ficat, în cantităţi direct proporţionale cu eficacitatea acestor extracte în tratamentul anemiei pernicioase [12].

Dificultăţile întîmpinate pentru izolarea vitaminei B_{12} din ficat pot fi rezumate astfel: în materia primă hepatică vitamina B_{12} era în cantitate extrem de mică; lipsea un fir conducător privind modul de fracţionare a materiei prime şi extracţia vitaminei B_{12}; extracţia vitaminei B_{12} era mult îngreuiată de absenţa în structura sa a unor proprietăţi chimice specifice.

Izolarea vitaminei B_{12} implică tehnici de lucru de o complexitate ieşită din comun, indiferent că este vorba de metode de analiză [13] sau de fabricaţia industrială propriu-zisă, predominînd adsorbţii selective, precipitări fracţionate, extracţii cu solvenţi etc., ceea ce explică preţul exorbitant al acestui produs farmaceutic.

Este interesant de remarcat că metodele de analiză utilizate curent în laboratoare derivă din procedeele de fabricaţie şi invers, procedeele de fabricaţie au la bază multe metode de analiză. Din acest motiv, procedeele industriale, cît şi tehnicile de laborator sînt în majoritate secrete industriale, excepţional de bine păzite şi acoperite de brevete.

Cunoscută oficial sub denumirea de cianocobalamină, vitamina B_{12} are formula brută $C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}PCo$ și greutate moleculară 1355,4, fiind un complex de coordinare al cobaltului trivalent.



II. Surse de vitamină B_{12}

Se cunosc mai multe surse de vitamină B_{12}, dar rațiuni de ordin economic au impus ca acestea să fie mult restrînse [5].

Ficatul animalelor [9] este foarte costisitor și, deși a fost mult studiat, a fost abandonat, deoarece duce la un amestec de vitamine B_{12}, greu de separat pentru obținerea cianocobalaminei.

Nămolul de la stațiile de epurare poate fi folosit, dar numai pentru a se obține vitamină B_{12} pentru scopuri furajere, produsul cristalin din această sursă de materii prime fiind prea costisitor.

Microorganismele au fost folosite pentru prima dată în anul 1948, de R i c k e s și colaboratorii săi [14], după ce Stockstad (citat în lucrarea lui D y r [15]) a observat că bacteria Flavobacterium solare produce o substanță activă în combaterea anemiei pernicioase. Ulterior, s-a constatat că microorganismele de tipul Streptomyces produc vitamină B_{12}, alături de un antibiotic, în același mediu de fermentație, dar este mai convenabilă folosirea microorganismelor de tipul Propionibacterium, care produc în exclusivitate vitamină B_{12}.

Alte surse de obținere nu prezintă interes pentru fabricația industrială, dar vor fi menționate în continuare, deoarece procedeele de separare, purificare și concentrare din aceste surse au puncte comune cu procedeele din sursele folosite în mod curent, pentru obținerea vitaminei B_{12}.

III. Biosinteza vitaminei B_{12}

În continuare, se vor arăta numai aspectele legate de biosinteza vitaminei B_{12} cu microorganisme, singurele surse capabile să asigure randamente ridicate și tehnologii competitive din punct de vedere economic.

Biosinteza poate fi de două feluri: biosinteză (fermentație) nespecifică și biosinteză (fermentație) specifică.

a. Fermentația nespecifică este aceea în care produsul principal de biosinteză este un antibiotic, vitamina B_{12} rezultînd ca un produs secundar. Parametrii de lucru favorabili dezvoltării antibioticului nu sînt optimi și pentru dezvoltarea microorganismului în sensul unui randament sporit în vitamină B_{12}. Din acest punct de vedere, cheltuielile de izolare și purificare nu compensează faptul că materia primă este aproape gratuită.

b. Fermentația specifică, numită și fermentație dirijată, constă în folosirea unui microorganism care produce în exclusivitate vitamină B_{12}. Fermentația dirijată asigură, în aceleași condiții, de 20—30 de ori mai multă vitamină B_{12} și, în plus, poate fi „dirijată", încît dezvoltarea analogilor vitaminei B_{12} să fie minimă.

Factorii de bază ai biosintezei sînt următorii:

1. C o m p o z i ț i a m e d i u l u i d e c u l t u r ă. Aceasta se stabilește în raport cu tipul de microorganism supus fermentației. Rețetele de principiu pentru mediile de cultură în care se cultivă microorganisme producătoare de vitamină B_{12} sînt redate în tabela 1. Un mediu de cultură trebuie să conțină surse de azot, surse de amino-acizi, săruri anorganice și diferiți precursori. Proporțiile în care aceste elemente alcătuiesc un mediu de cultură sînt următoarele [16]: 2% amidon, 1% extract de porumb, 0,7% azotat de amoniu, 0,2% clorură de sodiu, 0,4% carbonat de calciu și 0,05% clorură de cobalt. Cercetătorii japonezi [17] consideră că un amestec de glucoză cu lactoză dă rezultate superioare.

Tabela 1

COMPOZIȚIA DE PRINCIPIU A UNOR MEDII DE CULTURĂ PENTRU BIOSINTEZA VITAMINEI B_{12} CU DIVERSE MICROORGANISME

Materia primă din mediu	Microorganismul producător de B_{12}										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Melasă de sfeclă	+										
Fosfat de amoniu	+										
Săruri de cobalt	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Extract de drojdie		+	+			+					
Extract de malț		+									
Glucoză		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Caseină hidrolizată			+								
Acid lactic			+								
Făină de soia					+		+	+	+		+
Extract de porumb					+						
Săruri anorganice											
(pentru tampoane *p*H)					+						
Peptonă				+							
Fosfat de potasiu				+							
Hidroxizi alcalini						+					
Drojdie de bere						+			+		
Borhot de spirt									+		

Legendă:
1. Bacillus megaterium;
2. Flavobacterium solare;
3. Propionibacterium freudenreichii;
4. Propionibacterium freudenreichii;
5. Flavobacterium devorans;
6. Propionibacterium shermani;
7. Streptomyces griseus;
8. Streptomyces fradiae;
9. Streptomyces olivaceus;
10. Streptomyces special;
11. Streptomyces special.

2. *p*H-ul mediului de cultură. Acest parametru variază în timpul fermentației, în raport cu natura mediului de cultură, gradul de aerație, tipul de fermentator, concentrația hidraților de carbon etc. Se apreciază [15, 18] că valoarea optimă trebuie să fie sub 8, limitele cele mai convenabile fiind 7—7,5. În timpul fermentației, *p*H-ul mediului de cultură se modifică continuu și menținerea sa la valorile optime se face adăugînd acid sulfuric, hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu etc.

3. Microelemente. Există dovezi certe că unele microelemente, avînd rolul unor catalizatori biologici, favorizează producții sporite de vitamină B_{12}. Astfel, sărurile de cobalt [17, 19], în special clorura de cobalt ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) în proporție de 200 p.p.m., dublează cantitatea de vitamină B_{12} în fermentația cu Streptomyces olivaceus, în timp ce pentru microorganismul Propionibacterium freudenreichii se obține același efect cu numai 3 p.p.m. [20]. Alte microelemente, cum sînt cuprul, zincul [21, 22], nichelul [22, 23], fierul [21, 22], magneziul [22] au efecte pozitive asupra formării vitaminei B_{12}, în timp ce manganul [22] mercurul și bismutul [22], dimpotrivă, inhibă dezvoltarea microorganismului, provocînd reducerea masivă a cantității de vitamină B_{12}.

4. Intensitatea aerării și agitației influențează durata procesului de fermentație. Un aport de 0,4 milimoli oxigen/l de mediu/min permite terminarea fermentației în 90 de ore. La o aerare mai intensă, de 0,7 milimoli oxigen/l de mediu/min, durata fermentației scade pînă la 70 de ore [15], dar durata optimă a procesului de fermentație [15, 24] este de 100 ore.

5. Precursorii contribue la creșterea producției de vitamină B_{12} în dauna altor analogi. Drept precursori s-au folosit clortetraciclină, sulfatiazol și 5,6-dimetilbenzimidazol; în fermentația dirijată acesta din urmă este precursorul de elecție, proporția sa fiind de 0,5—7 mg 5,6-DMBI, iar adăugarea făcîndu-se în perioada de 48—72 ore de la începerea fermentației.

6. Temperatura a fost urmărită între diverse limite, valorile optime [15, 24, 25, 26] fiind 28—30°C, uneori chiar și 34°C.

7. Sterilitatea mediului nutritiv are o importanță capitală, deoarece contaminarea bacteriană coboară randamentele și, în plus, bacteria conținînd vitamină B_{12} care s-a format în condiții de contaminare bacteriană, produce mari neajunsuri în fazele tehnologice de separare și purificare.

8. Pregătirea culturii pentru însămînțare este un alt factor de bază în tehnologia fabricației vitaminei B_{12}, poate cel mai important.

În cele ce urmează se redau, după un brevet francez [27], cîteva date privind felul în care trebuie pregătită, întreținută și folosită o cultură a unui microorganism care, prin fermentație dirijată în 3 stadii, produce 10—11 μg vitamină B_{12}/ml:

Mediul A, calculat pentru 1 litru apă, conține: 15 g extract de porumb, 30 g glucoză, 4 g sulfat de amoniu, 4 g clorură de sodiu, 3 g fosfat monopotasic, 4 g carbonat de calciu, 0,4 g sulfat de cobalt și 20 g agar-agar. Acest mediu (*p*H 7) este încălzit pînă cînd agarul se solvă complet, se sterilizează la 120°C timp de 20 minute într-un balon de 250 ml și se răcește la temperatura camerei.

Mediul B avînd aceeași compoziție ca și mediul A, dar fără agar, la *p*H 7, se sterilizează la 120°C timp de 20 min și se răcește.

Mediul C, calculat pentru 1 litru de apă, conține: 20 g turtă de arahide, 2 g extract de porumb, 30 g glucoză, 3 g sulfat de amoniu, 4 g clorură de sodiu, 3 g fosfat monopotasic, 4 g carbonat de calciu și 0,4 g sulfat de cobalt. Acest mediu, avînd *p*H-ul 6,8 se sterilizează la 120°C timp de 40 min.

După prepararea acestor medii, se procedează astfel: 100 ml din mediul B se adaugă la balonul care conține 50 ml din mediul A. Apoi, mediul B, plutind la suprafața mediului solid A, s-a inoculat cu 2 ml dintr-o suspensie apoasă de Propionibacterium shermani și s-a lăsat pentru incubație o perioadă de 72 ore, la 32°C. Cultura, după trecerea celor 72 de ore, poate fi folosită imediat sau poate fi ținută cîteva luni, la 4°C.

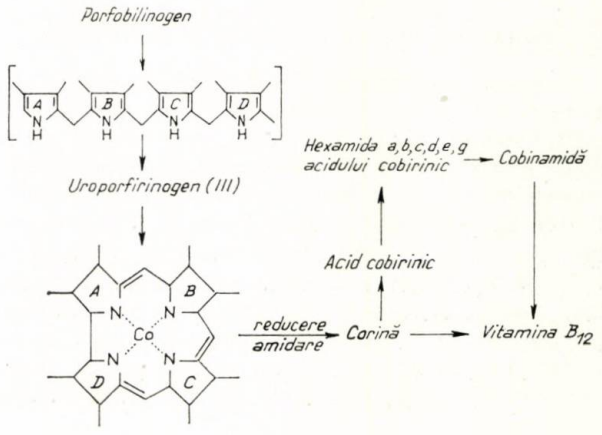
Apoi, 100 ml din cultura obținută din mediile A și B s-a folosit pentru a inocula 2 litri din mediul C, după care 500 ml din noua cultură (A + B + C) se folosește pentru a însămînța 9 litri din mediul C. După alte 48—72 ore de incubație, la 32°C, se formează inoculul și 20 litri de inocul se folosesc pentru însămînțarea a 100 litri din mediul C. Menținînd *p*H-ul la 6 și adăugînd periodic glucoză, s-a fermentat timp de 3—4 zile la 32°C. Apoi, s-au adăugat 10—15 mg/l precursor (5,6-dimetilbenzimidazol), randamentul în vitamină B_{12} fiind 10—11 μg/ml.

IV. Biogeneza vitaminei B_{12}

Biogeneza vitaminei B_{12} și, în primul rînd, a sistemului corinoid a stîrnit un interes deosebit în legătură cu semnificațiile majore legate de biogeneza porfirinelor. Astăzi, etapele care duc prin biosinteză la vitamină B_{12}, excelent prezentate într-o lucrare de ansamblu [28], sînt, rezumativ, următoarele:

a. *Formarea ciclului corinic* care ia naștere din radicalii pirolici sintetizați în același mod ca și în porfirine. Astfel, din succinat și glicină ia naștere porfobilinogen, via acid δ—aminolevulinic (AAL), reacție catalizată de coenzima A:

$$\text{Succinil-CoA} + \text{glicină} \rightarrow \text{AAL} \rightarrow \text{porfobilinogen} \quad (1) \quad (2)$$



Pentru ca aceste transformări să ducă la vitamina B_{12} sînt necesare următoarele: metilarea ciclului corinic, formarea unei legături directe între atomii de carbon α-α dintre ciclurile A și D prin dehidrogenare, în prezența cobaltului, introducerea grupelor amidice și a porțiunii nucleotidice, și decarboxilarea la catena laterală de acid acetic de la poziția 5.

b. *Încorporarea restului nucleotidic.* După formarea ciclului corinic, încorporarea restului nucleotidic se explică plecînd de la factorul B (cobinamidă), prima substanță care este sintetizată din unirea ciclurilor pirolice într-un macrociclu nou, ciclul corinic:

Cobinamidă → Cobinamidă-fosfat, (3)

Cobinamidă-fosfat → Cobinamidă-guanozin-difosforică, (4)

Cobinamidă-guanozin-difosforică → vitamina B_{12} (5)

În cadrul acestui mecanism 5,6-dimetilbenzimidazol-α-*D*-ribozida este încorporată ca o unitate.

c. *Formarea 5,6-dimetilbenzimidazol-α-D-ribozidei* este un aspect controversat și, în parte, neelucidat privind mecanismul biosintezei.

d. *Formarea resturilor de purină.* Calea de biosinteză a purinelor obișnuite din natură este perfect stabilită și nu mai necesită discuții, dar se ridică probleme noi, atunci cînd este vorba de vitamina B_{12}. Astfel, trebuie reamintit că purinele sînt sintetizate la nivelul nucleozidului 5'-fosfat și că zaharul este legat la atomul de azot din poziția 9, printr-o legătură β-glicozidică. Explicații privind mecanismul și enzimele care transformă 9-β-nucleotidele purinice în 7-α-nucleozid, deoarece în vitamina B_{12} zaharul este legat la azotul din poziția 7 printr-o legătură α-glicozidică, nu există la ora actuală.

În plus, la analogii vitaminei B_{12}, factorul A și factorul H, grupele metil apar la carbonul din poziția 2 din resturile purinice. Astfel de purine metilate sînt rare în afara domeniului vitaminei B_{12} și problema care se pune este de a ști în care moment al biosintezei este inclusă grupa metil. Nu există dovezi directe, însă experiențele de biosinteză dirijată sugerează că includerea grupelor metilice are loc înaintea condensării bazei purinice cu cobinamida. În fine, apariția unui derivat sulfuric, 2-metiltioadenină, în factorul F, ridică probleme similare, deoarece această purină n-a putut fi identificată în natură.

V. Metode de separare, purificare și concentrare

Izolarea și purificarea vitaminei B_{12} are în vedere, asemenea tuturor proceselor biochimice, complexitatea sistemului de componenți, complexitatea individuală a vitaminei B_{12} și concentrația foarte scăzută a vitaminei B_{12} din sursele de materii prime folosite. Prețul de cost foarte ridicat al vitaminei B_{12} face ca tehnicile de lucru, atît pentru producția industrială, cît și pentru metodele de laborator, să fie, în majoritate, brevetate. În acest sens, monografia de brevete privind fabricația industrială a vitaminei B_{12} [29] este o primă încercare de a strînge într-un tot unitar brevetele înregistrate și publicate în S.U.A., pînă în anul 1969.

Pentru a se forma o idee privind complexitatea separării vitaminei B_{12} din diverse surse de materii prime, în tabela 2 se prezintă date privind concentrația unor produse în diferitele surse de materii prime, din care se extrag [30].

Tabela 2

CONCENTRAȚIA UNOR PRODUSE ÎN DIFERITE SURSE DE MATERII PRIME [30]

Produsul	Sursa de materii prime	Concentrația în p.p.m.
Titan	Minereu (Quebec)	400 000
Heliu	Gaze naturale	40 000
Cupru	Minereu tipic	10 000
Antibiotice	Mediu de fermentație	1 500
Magneziu	Apă de mare	1 300
Gadoliniu	Minereu (bastnazită)	1 000
Uraniu 235	Uraniu 238	700
Sterine	Mediu de fermentație	75
Brom	Apă de mare	65
Neon	Aer	15
Vitamina B-12	Mediu de fermentație	1

Metodele cunoscute și publicate, privind izolarea, concentrarea și purificarea vitaminei B_{12} se încadrează în tehnologia clasică de obținere a unui produs biochimic. În cazul concret al vitaminei B_{12} tehnologia clasică, atît pentru procedeele industriale, cît și pentru metodele de analiză, are în vedere:

— coagularea și denaturarea proteinelor celulare;
— adsorbția vitaminei B_{12} pe cărbune activ;
— purificarea prin extracții succesive cu solvenți organici;
— cianurarea, pentru transformarea cobalaminelor în produsul medicamentos cu activitate biologică-cianocobalamină;
— concentrarea și purificarea finală prin cromatografie pe coloană;
— cristalizarea produsului finit.

A. *Metode de separare*

Metodele de separare a vitaminei B_{12} sînt legate de sursele de materii prime.

Din *ficatul animalelor*, separarea vitaminei B_{12} se face prin tratare cu cianură sau acid cianhidric [31], după care concentratul este supus acțiunii fermenților digestivi sau prin tratare cu pepsină [32] și adsorbție pe cărbune activ. Desorbția de pe cărbune activ se face cu alcooli alifatici. Soluția alcoolică este apoi supusă extracției cu solvenți organici, după care vitamina B_{12} se reextrage în apă și se purifică prin adsorbție cromatografică, cînd rezultă 250—300 mg vitamină B_{12}/tonă de ficat.

Culturile microbiene constituie principala sursă de obținere a vitaminei B_{12} și procedeele de separare depind de microorganismul folosit și de tipul de fermentație.

În fermentația nespecifică, separarea se face prin folosirea cărbunelui activ [33], a bentonitei [34] sau a talcului [35].

În fermentația specifică (dirijată), separarea se face prin metode care au în vedere că, aici, vitamina B_{12} este un produs de sinteză intracelulară și difuzia

ei în soluție are loc numai în urma unei modificări a permeabilității pereților celulari. Tehnologiile în fermentația dirijată se bazează pe izolarea vitaminei B_{12}, folosind separatoare centrifugale sau înglobarea celulelor bacteriene într-un precipitat de carbonat de calciu, hidroxid de magneziu etc. [36].

După un brevet al firmei „Pierrel" [37] masa bacteriană se încălzește la 100—120°C, se răcește, i se adaugă acetonă și se filtrează. Filtratului i se adaugă oxid de calciu la *p*H 6—10 și se filtrează. Vitamina B_{12} se obține apoi după concentrare cu solvenți organici selectivi.

Japonezii Tanaka, Morita și Takada [38] separă vitamina B_{12} prin tratarea lichidului de cultură cu sulfit de sodiu sau sulfit acid de sodiu la un *p*H de 6 și la temperatură de 80°C. După 30 min de menținere la această temperatură, se face o corectare a *p*H-ului, la 4,5 și, prin filtrare, se separă proteinele coagulate și biomasa de soluția conținînd vitamină B_{12}.

Realizări recente [39, 40] au în vedere atît caracteristicile diverse ale celulelor bacteriene produse de același microorganism, cît și posibilitatea de a elimina ulterior, din fazele de concentrare și purificare, extracțiile cu solvenți organici.

În multe țări, se acordă o importanță crescîndă și altor surse din care se poate separa vitamina B_{12}. În acest sens, se cunosc procedee de separare din apele reziduale de la fermentația alcoolică [38], din deșeuri de la fermentația metanică termofilă [41, 42], nămoluri reziduale [43, 44] și microorganisme marine [45].

B. *Metode de concentrare și purificare*

Concentrarea și purificarea soluțiilor provenite de la faza de izolare a vitaminei B_{12} se realizează prin extracția acesteia cu solvenți selectivi, reextracție în apă și cromatografie sau complexare [5, 29, 46].

Cromatografia are un rol esențial în întreaga fabricație, fiind faza tehnologică ce asigură efectiv purificarea și permite separarea analogilor vitaminei B_{12} de vitamina B_{12}, operație care nu poate fi realizată prin alte procedee [47]. Sînt cunoscute metode de cromatografie preparativă care folosesc oxid de aluminiu, silicagel, celuloze speciale etc., dar cromatografia pe oxid de aluminiu s-a impus cu autoritate [5, 48], calitatea oxidului de aluminiu fiind factorul de care depinde buna separare a componenților supuși cromatografiei [49].

Observații interesante, legate de mecanismul biosintezei, concretizate prin procedeul descris în cererea de brevet [50] permit abordarea unor tehnologii cu folosirea schimbătorilor de ioni, eliminîndu-se complet fazele de extracție cu solvenți.

Cromatografia pe schimbători de ioni se face pe rășini care au proprietăți adsorbante [51], deoarece vitamina B_{12} este neutră din punct de vedere electric, ca atare, nu poate fi vorba de un schimb ionic propriu-zis, ci de o adsorbție fizică, eluția avînd loc prin slăbirea legăturii dintre rășină și vitamina B_{12}. În acest sens, se folosesc celuloze speciale [52] și eluție cu amestecuri de butanol secundar saturat cu apă, în care se dizolvă și perclorat de sodiu, pentru creșterea purității cristalelor, oxiceluloze [53] și eluție cu apă, după care vitamina B_{12} este extrasă într-un amestec de fenolcloroform-timol (1 : 7,6 : 0,24), rășini de tip Amberlit I.R.C.-50 și eluție cu un amestec de dioxan și acid mineral [54], amestecuri de rășini Lewatit K. S. N. și Allassion A. W.-2 [55], etc.

Între alte procedee de separare, se mai amintesc și acelea care constau în complexarea vitaminei B_{12} cu diferite substanțe, cum ar fi: acid tanic [37], săruri de cupru în prezență de cianuri, acid metilendisalicilic, acid oxinaftalincarbonic, acid metilenbisoxinaftalincarbonic [56] etc., dar randamentele de decomplexare a acestor complecși nu sînt pe măsura datelor preconizate de autori.

C. *Cristalizarea vitaminei B_{12}*

Soluțiile apoase de vitamină B_{12}, purificate și concentrate, se supun cristalizării, pentru obținerea de cristale. Pentru cristalizare, soluțiile apoase de vitamină B_{12} (10—20 mg/ml) se tratează cu acetonă, pînă la apariția unei opalescențe, care indică începutul precipitării vitaminei. Cristalizarea este terminată în 24—48 de ore, după care substanța cristalizată se spală cu acetonă și eter farmaceutic și se usucă la vacuum. Condițiile de calitate pentru vitamina B_{12} și metodele de analiză sînt prezentate detaliat într-o lucrare de ansamblu [13].

Concluzii

Vitamina B_{12} este o fabricație industrială dintre cele mai complexe din cele cunoscute la ora actuală. Este de subliniat că noua știință, bioingineria, care se dezvoltă vertiginos în ultimii ani, contribuie din plin la modernizarea acestei fabricații prin biosinteză și, în acest cadru, contribuția chimiei analitice moderne este evidentă, începînd de la sortarea și dozarea materiilor prime, dirijarea optimă a procesului de biosinteză, creșterea randamentelor de separare etc. și terminînd cu obținerea unui produs de puritate avansată.

Bibliografie

1. Goodman, L. S. și Gilman, A. Bazele farmacologice ale terapeuticii, Ed. 2, Editura medicală, București, 1960, p. 1 226.
2. Minot, G. R. și Muphy, W. P., J. Amer. Med. Assoc., **87**, 1926, p. 470.
3. Rickes, E. L., Brink, N. G., Koniuszy, F. R., Wood, T. R. și Folkers, K., Science, **107**, 1948, p. 396.
4. Smith, E. L. și Parker, L. F. J., Biochem. J., **43**, 1948, p. 8.
5. Smith, E. L., „Vitamin B-12", Ed. 3, Methuen, London, 1965.
6. * * * Pharm. Inds., **30**, nr. 6, 1968, p. 398.
7. Erenim, I. A. și Radzinskaia, R. A., Khim. Farm. Zhur., **2**, nr. 10, 1968, p. 58.
8. * * * „Medicamente-marketing", C.D.I.C.P., București, nr. 2, 1973.
9. Cheymol, J., Prod. pharm., **11**, nr. 9, 1956, p. 613.
10. Kempter, G., „Struktur und synthese von vitaminen", Akademie Verlag, Berlin, 1964, p. 92.
11. Shorb, M. S., J. Biol. Chem., **169**, 1947, p. 455.
12. Shorb, M. S., Science, **107**, 1948, p. 397.
13. Goldstein, S. și Duca, Al., Studii și cercetări chim. Acad. R.S.R., sub tipar.
14. Rickes, E. L., Brink, N. G., Koniusky, F. R., Wood, T. R. și Folkers, K., Science, **108**, 1948, p. 634.
15. Dyr, I., „Kvasna chemie a technologia", Praga, 1965.
16. Parfenova, A. I. și Sitnikova, L. V., Med. Prom. S.S.S.R., **8**, 1957, p. 10.: Ref. Zhur. Khim., **14**, 1958, nr. 47769.
17. Terada, O., Ohishi, K. și Kinoshita, S., Vitamin (Kyoto), **18** (1), 1959, p. 16.: Chem. Abstr., **62**, nr. 2, 2215b.
18. Neronova, N. M. și Ierusalimskii, N. D., Mikrobiologhia (U.R.S.S.), **31**, nr. 2, 1962, p. 203.
19. Hooreman, M., Brevet D.A.S. nr. 1123435/1961: Chem. Zentr., **133**, nr. 37, 1962, p. 13 497.
20. Rao, S. S. și Rao, A. V. S., Indian J. Biochem., **1**, 1964, p. 109 Chem. Abstr., **66**, 1967, nr. 10505.
21. Zeile, M., Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis., **6**, 1965, p. 118: Chem. Abstr. **63**, nr. 8, 1965, 10627b.
22. Kotala, L. și Luba, J., Acta Polon. Pharm., **22**(5), 1965, p. 419 Chem. Abstr. **64**, 1966, nr. 10361.

23. Kondakova, L. N., Centemirova, M. S. şi Kokurina, N. I. Fermentnaia i spirtovaia promîşlenosti, **34**(5), 1968, p. 24: Chem. Abstr., **69**, 1968, p. 7 973.
24. Jackson, P. W., Brevet Anglia nr. 846149/1960, Chem. Abstr. **55**, 1961, p. 6 780.
25. Vorobiova, L. I. şi Kozyreva, L. F., Vestn. Mosk. Univ., **22**(2), 1967, p. 52, Chem. Abstr., **67**, 1967, p. 3 978.
26. Zodrow, K. şi Stefaniak, O. Acta Microbiol. polon, **16**, 1967, p. 223.
27. * * * „Cobalamine". Brevet francez nr. 1260813/1960, Chem. Abstr., **56**, nr. 13, 1962, 15972.
28. Friedmann, H. C. şi Cagen, L. M., Ann. Rev. Microb., **24**, 1970, p. 159.
29. Noyes, R., „Vitamin B-12 manufacture", Noyes Development Corporation Park Ridge, 1969.
30. Gaden, E., Chem. Eng., **64**, 1957, p. 237.
31. Lens, I. şi Wijmenga, H. G., Brevet R.F.G., nr. 940899/1957.
32. Snaidman, L. O., „Proizvodstvo vitaminov", Pişcepromizdat, Moscova, 1958, p. 61.
33. Lightfoot, E. şi Taylor, R., Brevet canadian nr. 513776/1956.
34. Opov, G., Akad. Nauk S.S.S.R., **5**, 1961, p. 112.
35. Dony, J. şi Conter, J., J. Pharm. Belg. **11**, 1956, p. 338.
36. Sauciuc, A. şi Budăi, M., Brevet R.P.R. nr. 44553/1966.
37. Rolovich, I. şi Devescovi, L., Brevet englez nr. 1007971/1966.
38. Tanaka, K., Morita, Y. şi Takada, R., Brevet Japonia nr. 10547/1960, Chem. Abstr. **55**, 1961, p. 8 775.
39. Duca, Al., Calu, Cl., Bezdadea, M., Ionescu, S., Goldstein, S. şi Ursescu, Ev., Cerere de brevet R.S.R. nr. 70750/3.V.1972.
40. Duca, Al., Goldstein, S., Ionescu, S., Coman, O. şi Ceacoschi, Gh. Cerere de brevet R.S.R. nr. 72401/2.X.1972.
41. Pantskhava, E. S. şi Bîhovski, V. Y., Prod. Mikrob. Akad. Nauk Latv. S.S.R. Inst. Mikrobiol., 1966, p. 81, Chem. Abstr., **67**, 1967, p. 969.
42. Bîhovski, V. Y. şi Zaiţeva, N., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **191**, 1970, p. 221.
43. Szemler, L. L. şi Székely, A. D., Process Biochem., **4**, 1969, p. 25.
44. Johan, B., Acta Microbiol. Acad. Sci. Hung., **17**, 1970, p. 319.
45. Gandhi, N. M. şi Feitas, Y. M., Proc. Indian Acad. Sci., **59**, 1964, p. 24, Chem. Abstr., **61**, 1964, p. 984.
46. Nominé, G. şi Penasse, L., Brevet Franţa nr. 1340976/1964, Chem. Zentr. **138**, 1967, p. 213.
47. Duca, Al. şi Goldstein, S. Cerere de brevet R.S.R. nr. 74630/26.IV.1973.
48. Goferman, I. şi Ogolţova, L. M., Med. Prom. S.S.S.R., **19**, 1965, p. 32.
49. Goldstein, S., lucrare nepublicată.
50. Duca, Al., Goldstein, S., Ionescu, S., Ceacoschi, Gh. şi Coman, O. Cerere de brevet R.S.R. nr. 74143/12.III.1973.
51. Goldstein, S. şi Duca, Al., Rev. Chim. (Bucureşti), **24**, 1973, p. 871
52. Bernhauer, K., Friedrich, W. şi Gross, G. Brevet R.F.G. nr. 1002505/1957, Ref. Zhur. Khim., **10**, 1959, p. 396.
53. Ezer, E., Brevet Ungaria nr. 150555/1963, Ref. Zhur. Khim., **8**, 1965, p. 263.
54. Sifferd, R. H. Brevet S.U.A., nr. 3033849/1962.
55. Ceacoschi, Gh., Ionescu, S., Munteanu, V., Coman, O., Mihalache, A. şi Ursescu Ev. Brevet R.S.R., nr. 54894/1972.
56. Baron, A. L. şi Maxion, E. Brevet R.F.G., nr. 1094927/1958.

* * *

RECENZIE

E. BERAL şi M. ZAPAN: **Chimie organică**, ediţia a V-a, revăzută şi completată. Ed. tehnică, 1973, 824 p., format 250×175 mm, cu 92 fig. şi 25 tab.

În 1973 a apărut ediţia a cincea a lucrării, „Chimie organică" — autori: E. Beral şi M. Zapan — revăzută şi completată în lumina noilor cerinţe rezultate ca urmare a dezvoltării accelerate înregistrate în ştiinţă şi tehnică.

Din punctul de vedere al structurii, lucrarea urmează planul ediţiei precedente, micile modificări intervenite — ca, de exemplu, sistematizarea proprietăţilor compuşilor carbonilici sau clasificarea compuşilor heterociclici — fiind cu totul neesenţiale.

Materialul lucrării este cuprins în şase părţi mari.

Pentru a introduce cititorii în probleme cu caracter teoretic, în vederea unei înţelegeri mai bune a aspectelor descriptive, prima parte a lucrării se referă la compoziţie, structura şi proprietăţile substanţelor organice. Ea cuprinde noţiuni de izomerie, de spectroscopie, termochimie, aplicaţii ale teoriei acizilor şi bazelor la compuşi organici, noţiuni despre radicali liberi etc.

Studiul hidrocarburilor — saturate, nesaturate, aromatice — formează subiectul părţii a doua, care cuprinde, în mod firesc şi un capitol despre petrol.

Combinaţiile organice cu funcţiuni simple şi multiple sînt studiate în partea a treia a cărţii, în ordinea: derivaţi halogenaţi ai hidrocarburilor, combinaţii organice cu oxigen, cu sulf, cu siliciu, cu azot, cu fosfor, cu arsen, cu bor şi combinaţii organometalice.

Partea a patra se referă la combinaţii organice cu funcţiuni mixte: combinaţii halogeno-hidroxilice, halogeno-carbonilice şi halogeno-carboxilice, acizi aldehidici, combinaţii hidroxi-carboxilice şi hidroxi-carbonilice, hidroxi-amine, amino-acizi etc., în final fiind date noţiuni cu privire la relaţii între culoare şi structură.

Compuşii cu schelet poliizoprenic şi combinaţiile heterociclice sînt descrise în ultimile două părţi ale lucrării. În ultima parte a fost inclus şi capitolul despre alcaloizi.

În cadrul acestor părţi s-au efectuat o serie de îmbunătăţiri, prin eliminarea unor noţiuni mai puţin importante, introducerea unor completări şi accentuarea unor aspecte teoretice şi aplicative pentru ca, în modul acesta, lucrarea să capete un aspect mai omogen, într-un cadru mai conturat.

Şi în această ediţie s-au indicat mecanisme de reacţie mai ilustrative. De asemenea, s-au descris şi procese industriale la o serie de produse importante, multe din ele fiind însoţite de scheme tehnologice. Ţinînd seamă de direcţiile de dezvoltare ale industriei chimice din ţara noastră, s-a dat o deosebită atenţie produselor cu importanţă tehnico-economică, cum sînt materialele plastice, cauciucul sintetic, medicamente, coloranţi, antidăunători.

Anexa, elaborată de dr. ing. C. Tărăbăşanu-Mihăilă cuprinde cîteva probleme mai sugestive, care să contribuie la completarea textului. La unele din aceste probleme, drept îndrumare, s-au dat şi indicaţii de rezolvare.

Din punct de vedere grafic, lucrarea este în general bine prezentată. Excepţie fac unele neconcordanţe la indicarea titlurilor şi cîteva formule culese necorespunzător.

Cartea se adresează celor care se interesează de chimie organică, fie pentru împrospătarea, fie pentru completarea cunoştinţelor, la un nivel accesibil. Ca urmare ea poate fi consultată cu folos de cadrele din industriile chimice, precum şi de studenţii de la facultăţile nechimice, studenţii subingineri, profesorii de la liceele de cultură generală sau de specialitate, elevii care pregătesc admiterea în învăţămîntul superior chimic etc.

C. Calistru, I. Siminiceanu

Contribuţii la studiul procesului de oxidare catalitică a oxidului de carbon cu vapori de apă

II. ANALIZA PROCESULUI PE BAZA MODELULUI MATEMATIC

Procesul de oxidare catalitică a oxidului de carbon cu vapori de apă capătă, ca sursă de hidrogen, o importanţă mereu crescîndă. Într-o lucrare anterioară, s-a cercetat metoda folosirii bilanţurilor teoretice pentru aprecierea performanţelor procesului industrial [1]. Pentru perfecţionarea instalaţiilor existente, ca şi pentru conceperea şi proiectarea de noi reactoare, este necesară şi modelarea acestui proces.

În literatură există un număr destul de mare de cercetări consacrate cineticii conversiei oxidului de carbon cu vapori de apă. Cele mai multe lucrări urmăresc stabilirea ecuaţiilor cinetice [2—22]. În număr mult mai redus sînt lucrările consacrate modelării matematice şi optimizării procesului [24—29]. Există, în cadrul acestor lucrări, păreri neconcordante asupra ecuaţiilor cinetice, precum şi asupra folosirii acestora la modelarea matematică a procesului industrial.

În prezenta lucrare se concretizează, în primul rînd, problemele referitoare la modelarea macrocinetică a procesului tip-contact [30]. În al doilea rînd, prin intermediul modelului matematic bazat pe modelul macrocinetic transformare, se efectuează analiza procesului industrial la variaţia, în intervale largi, a factorilor cinetici.

Modelarea macrocinetică

Procesul de conversie catalitică a oxidului de carbon cu vapori de apă, considerat drept component al procesului tehnologic de obţinere a amoniacului, urmează procesului oxidării parţiale a metanului. Faza gazoasă care părăseşte reformerul secundar şi intră în reactorul de conversie a oxidului de carbon de temperatură înaltă se poate reprezenta prin simbolul:

$$[H_2 + CO + CO_2 + H_2O + CH_4 + N_2 + Ar]_g$$

Ecuaţia caracteristică şi reacţia chimică independentă s-au precizat în prima parte a lucrării [1].

Avînd în vedere faptul că procesul are loc într-un strat fix de granule poroase de catalizator solid, mecanismul macrocinetic al acestui proces poate fi reprezentat prin schema:

$$\circ\!-\!T_{CO(H_2O)_g} \rightarrow \circ\!-\!T_{CO(H_2O)_p} \rightarrow \circ\!-\!\text{Ads.} \rightarrow \circ\!-\!R_{ch.} \rightarrow \circ\!-\!\text{Des.} \rightarrow \quad (1)$$

În conformitate cu teoria modelării macrocineticii, procesul fiind slab exoterm, modelarea macrocinetică se efectuează numai după această schemă [30]. În funcţie de condiţiile de realizare, procesul se poate desfăşura după oricare dintre următoarele modele macrocinetice simple: modelul macrocinetic transformare, modelul macrocinetic transfer reactant prin faza gazoasă şi modelul macrocinetic transfer prin pori. Modelul macrocinetic transformare include cele trei procese elementare de transformare indicate în schema (1): adsorbţia, reacţia şi desorbţia. Este posibil ca procesul să se desfăşoare şi după un model combinat, ca de exemplu, după modelul macrocinetic transformare-transfer prin pori.

Stabilirea condiţiilor pentru desfăşurarea procesului după unul din modelele macrocinetice menţionate se efectuează prin experimentare la scară de laborator. Pentru organizarea acestor experienţe, este însă necesar ca, într-o primă etapă, să se presupună realizate condiţiile pentru fiecare model macrocinetic posibil şi să se întocmească modelele matematice corespunzătoare. Analiza procesului prin intermediul acestor modele matematice furnizează, alături de date importante pentru practică şi condiţiile necesare pentru organizarea experienţelor menţionate. În prezenta lucrare, se admite desfăşurarea procesului în condiţiile specifice modelului macrocinetic transformare şi i se face analiza prin intermediul modelului matematic corespunzător. În acest scop, pentru a exprima modelul macrocinetic transformare, este necesar să se aleagă una din ecuaţiile cinetice existente în literatură.

În tabela 1 sînt indicate, în ordine cronologică, ecuaţiile cinetice elaborate de diferiţi cercetători, şi se poate considera că acestea exprimă modelul macrocinetic transformare.

V. Glavacek, M. Marek şi M. Korjinkova analizează ecuaţiile cinetice stabilite de diferiţi autori pînă în anul 1968 şi aduc argumente pentru alegerea ecuaţiei elaborate de către G. G. Sibria, N. M. Morozov şi M. I. Temkin [18, 23]. Deoarece în lucrările mai recente consacrate stabilirii ecuaţiei cinetice a procesului de oxidare a oxidului de carbon pe catalizator de Fe—Cr la presiuni ridicate [20, 21] nu se precizează modul de organizare a experienţelor în vederea eliminării influenţei proceselor de transfer, se poate afirma că ecuaţia (22) din tabela 1 este cea mai probabilă pentru modelul macrocinetic transformare.

Tabela 1

Nr. crt.	Anul	Ecuația cinetică	Bibliografie
1	1938	$r_{CO} = k \cdot (p_{CO} \cdot p_{H_2O} - K_p \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2})$	[2]
2	1949	$r_{CO} = k_1 \cdot p_{CO} \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^{\beta} - k_2 \cdot p_{CO_2} \cdot \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)^{1-\beta}$	[3]
3	1952	$r_{CO} = k \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2} - K_p^{-1} \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{1 + k_1 \cdot p_{CO_2} + k_2 \cdot p_{CO}}$	[4]
4	1955	$r_{CO} = k \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O} - K_p \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{1 + k_0 \cdot p_{CO} + k_1 \cdot p_{H_2O} + k_2 \cdot p_{H_2} + k_3 \cdot p_{CO_2}}$	[5]
5	1956	$r_{CO} = k_1 \cdot p_{H_2O} \cdot \left(\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}\right)^{\alpha} - k_2 \cdot p_{H_2} \cdot \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)^{\beta}$	[6]
6	1957	$r_{CO} = k \cdot p_{CO} \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^{n}$	[7]
7	1957	$r_{CO} = k \frac{p_{CO} - p_{CO}^{e}}{p_{H_2}} \sqrt{p_{H_2O}}$	[8]
8	1957	$r_{CO} = k \cdot (p_{CO} - p_{CO}^{e})$	[9]
9	1958	$r_{CO} = k \cdot p_{CO} \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{CO_2}}\right)^{n}$	[10]
10	1959	$r_{CO} = \frac{s \cdot l \cdot k \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{(1 + k_1 \cdot p_{CO} + k_2 \cdot p_{H_2O})^2}$	[11]
11	1959	$r_{CO} = k \cdot p_{CO}$	[12]
12	1961	$r_{CO} = \frac{k \cdot p_{H_2O}}{1 + k \cdot p_{H_2O}/p_{H_2}}$	[13]
13	1961	$r_{CO} = k \cdot (p_{CO})^{l} \cdot (p_{H_2O})^{m} \cdot (p_{CO_2})^{n} \cdot (p_{H_2})^{q} \cdot M_{\alpha}$	[14]
14	1962	$r_{CO} = k \frac{p_{CO}}{\sqrt{p_{CO_2} \cdot K}} \cdot M_{\alpha}$	[15]
15	1964	$r_{CO} = k \cdot \left(p_{CO} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O} \cdot K}\right)$	[16]
16	1965	$r_{CO} = \frac{k \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{1 + K \cdot p_{H_2O}}$	[17]
17	1965	$r_{CO} = \frac{k \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{(1 + k_1 \cdot p_{H_2O} + k_2 \cdot p_{CO})^3}$	[17]
18	1965	$r_{CO_2} = \frac{k \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{(1 + k_1 \cdot p_{CO_2} + k_2 \cdot p_{H_2})^2}$	[17]
19	1965	$r_{CO} = \frac{k \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{(1 + K \cdot p_{H_2O})^2}$	[17]
20	1965	$r_{CO_2} = \frac{k \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{1 + K \cdot p_{CO_2}}$	[17]
21	1965	$r_{CO_2} = \frac{k \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{(1 + K_1 \cdot p_{CO_2} + K_2 \cdot p_{H_2})^3}$	[17]
22	1965	$r_{CO} = \frac{k \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} - K_p^{-1} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{A \cdot p_{H_2O} + p_{CO_2}}$	[18, 19]
23	1972	$r_{CO} = k \cdot p_{CO} \cdot p_{CO_2}^{-0,5} \cdot M_{\alpha}$	[20, 21]

Modelarea matematică

Pentru modelarea matematică, bazată pe modelul macrocinetic transformare, se presupune deplasarea ideală a fazei gazoase prin stratul de catalizator şi regimul adiabatic. După datele existente în literatură, referitoare la hidrodinamica reactoarelor industriale pentru conversia oxidului de carbon, transferul axial şi radial poate fi neglijat [25]. Pe baza ipotezelor de mai sus, modelul matematic este reprezentat prin sistemul de ecuaţii:

$$\frac{d\eta_{CO}}{d\tau} = \frac{1}{\dot{x}^0_{CO}} (-\bar{r}_{CO}) \tag{2}$$

$$\frac{d\,(C_p T)}{d\tau} = (-\Delta_R H^\circ_T)\,(-\bar{r}_{CO}) \tag{3}$$

Făcînd apel la modelul macrocinetic transformare reprezentat prin ecuaţia (22) din tabela 1 şi la ecuaţiile algebrice de bilanţ ale componentelor [1], sistemul de ecuaţii diferenţiale care descriu procesul devine:

$$\frac{d\eta_{CO}}{d\tau} = k_1 P \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{(\dot{x}^0_{H_2O} - \eta_{CO})\,(1 - \eta_{CO}) - K_p^{-1}(\dot{x}^0_{H_2} + \eta_{CO})\,(\dot{x}^0_{CO_2} + \eta_{CO})}{A \cdot (\dot{x}^0_{H_2O} - \eta_{CO}) + (\dot{x}^0_{CO_2} + \eta_{CO})} \right] \tag{4}$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{k_1 P (-\Delta_R H^\circ_T)}{\overline{C}_p} \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{(\dot{x}^0_{H_2O} - \eta_{CO})\,(1 - \eta_{CO}) - K_p^{-1}(\dot{x}^0_{H_2} + \eta_{CO})\,(\dot{x}^0_{CO_2} + \eta_{CO})}{A \cdot (\dot{x}^0_{H_2O} - \eta_{CO}) + (\dot{x}^0_{CO_2} + \eta_{CO})} \right] \tag{5}$$

Acest sistem se completează cu ecuaţiile de dependenţă a mărimilor k_1, A, Kp, $(-\Delta_R H^0_T)$ şi $\overline{Cp}$ de temperatură. Deoarece în prezenta lucrare se urmăreşte analiza procesului de oxidare catalitică a oxidului de carbon pe catalizator de temperatură înaltă, pe bază de Fe—Cr, pentru calculul constantelor k_1 şi A se utilizează ecuaţiile obţinute în asemenea condiţii [18]:

$$\lg k_1 = -\frac{34\,000}{2{,}3\,RT} + 10{,}6 \tag{6}$$

$$\lg A = -\frac{8\,800}{2{,}3\,RT} + 2{,}31 \tag{7}$$

Pentru exprimarea dependenţei constantei de echilibru şi a efectului termic al reacţiei, se utilizează ecuaţiile indicate în lucrarea anterioară [1]. Ecuaţiile de dependenţă a capacităţii calorice molare a masei de reacţie gazoasă ($\overline{Cp}$) de temperatură sînt indicate în tabela 2, pentru fiecare compoziţie iniţială studiată. Aceste ecuaţii s-au obţinut, aplicînd legea aditivităţii, cu ajutorul relaţiilor indicate în [1] literatura de specialitate.

Analiza procesului pe baza modelului matematic

Ecuaţiile diferenţiale neliniare (4) şi (5) se pot scrie sub forma generală:

$$\frac{d\eta_{CO}}{d\tau} = f_1 (\eta_{CO},\ T)_P,\ T_0,\ \dot{x}^0_{H_2O} \tag{8}$$

$$\frac{dT}{d\tau} = f_2 (\eta_{CO},\ T)_P,\ T_0,\ \dot{x}^0_{H_2O} \tag{9}$$

Tabela 2

Nr. crt.	Compoziţia iniţială	Ecuaţia
1	$\dot{x}^0_{H_2O}$ 1	$\overline{Cp} = 6{,}6948 + 7{,}757 \cdot 10^{-3} T - 2{,}1118 \cdot 10^{-7} T^2$
2	2	$\overline{Cp} = 6{,}7146 + 7{,}3208 \cdot 10^{-3} T - 2{,}2408 \cdot 10^{-7} T^2$
3	3	$\overline{Cp} = 6{,}7197 + 6{,}572 \cdot 10^{-3} T - 2{,}341 \cdot 10^{-7} T^2$
4	4	$\overline{Cp} = 6{,}8302 + 6{,}621 \cdot 10^{-3} T - 2{,}3968 \cdot 10^{-7} T^2$
5	5	$\overline{Cp} = 6{,}7640 + 6{,}2119 \cdot 10^{-3} T - 2{,}5748 \cdot 10^{-7} T^2$
6	6	$\overline{Cp} = 6{,}7794 + 5{,}831 \cdot 10^{-3} T - 2{,}6796 \cdot 10^{-7} T^2$
7	7	$\overline{Cp} = 6{,}8509 + 5{,}552 \cdot 10^{-3} T - 2{,}7872 \cdot 10^{-7} T^2$
8	8	$\overline{Cp} = 6{,}8007 + 5{,}3273 \cdot 10^{-3} T - 2{,}8274 \cdot 10^{-7} T^2$
9	9	$\overline{Cp} = 6{,}8154 + 4{,}9899 \cdot 10^{-3} T - 2{,}9267 \cdot 10^{-7} T^2$
10	10	$\overline{Cp} = 6{,}8258 + 4{,}7485 \cdot 10^{-3} T - 2{,}998 \cdot 10^{-7} T^2$

avînd următoarele condiţii de limită:

$$\begin{aligned} &\tau = \tau_0,\ T = T_0,\ \eta_{CO} = 0 \\ &\tau = \tau_0,\ T = T,\ \eta_{CO} = \eta_{CO} \end{aligned} \tag{10}$$

Integrarea ecuaţiei (8) şi (9) s-a efectuat în condiţiile în care parametrii de stare au luat următoarele seturi de valori numerice:

P = 1, 4, 6, 8, 10, 20, 30 at.

T_0 = 623, 633, 643, 653, 663, 673°K

$\dot{x}^0_{H_2O}$ = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20.

Timpul de contact a luat valori în intervalul $0 \div 10$ s. cu pasul h = 0,1 s. Intervalele largi ale parametrilor de stare includ valorile parametrilor de lucru în instalaţiile moderne de conversie a oxidului de carbon la temperatură înaltă, din instalaţiile amoniac.

Sistemul ecuaţiilor diferenţiale neliniare (8) şi (9) s-a integrat numeric pe calculatorul digital IRIS-50. În acest scop, s-a adoptat metoda Runge-Kutta de ordinul 4. Analiza metodelor de integrare numerică existente în literatură [31] a dus la concluzia că această metodă prezintă cea mai mică eroare pentru pasul h = 0,1 adoptat în această lucrare.

S-a obţinut un număr foarte mare de date numerice cuprinse de 420 perechi de curbe $\eta_{CO} - \tau$ şi $T - \tau$. Analiza acestor date reprezintă o etapă utilă în optimizarea completă a procesului. În această lucrare, cele mai semnificative date sînt prezentate în diagramele din figurile 1, 2 şi 3.

Din figura 1a se constată că, la valorile date ale presiunii şi temperaturii iniţiale, se ajunge într-un timp foarte scurt la valori ale gradului de transformare care rămîn constante. Aceste valori sînt tocmai valorile de echilibru şi ele coincid cu gradele de transformare teoretice obţinute în prima parte a lucrării [1]. De asemenea, se remarcă faptul că timpul necesar atingerii echilibrului prezintă un minim la raportul molar $\dot{x}^0_{H_2O} = 3$. Existenţa valorii optime a compoziţiei iniţiale poate fi sesizată mai bine în

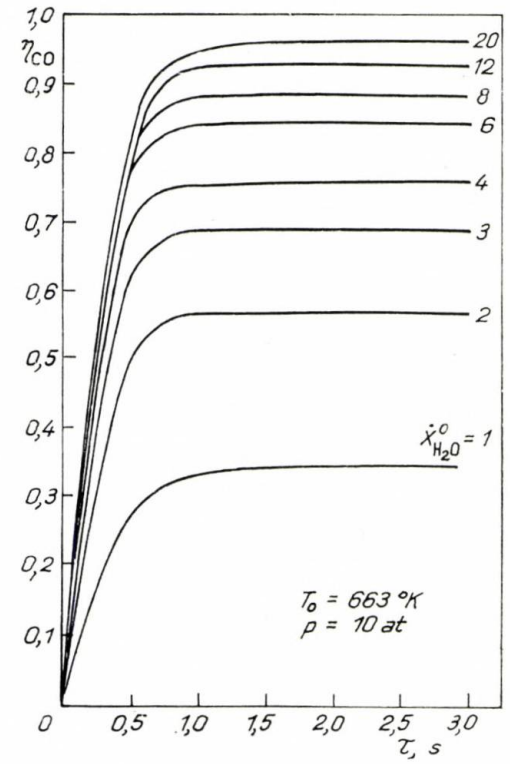


Fig. 1:
a — Variația η_{CO} cu timpul de contact la $T_0 = 663$°K, $P = 10$ at și diferite compoziții inițiale.
b — Variația temperaturii fazei gazoase în aceleași condiții.

figura 1b care relevă faptul că temperatura în strat crește cu creșterea excesului de vapori de apă, pînă la valoarea 3, după care scade.

Analiza globală a datelor obținute a dus la concluzia că, pentru intervalele cercetate, compoziția inițială optimă este cuprinsă în domeniul $\dot{x}^0_{H_2O} = 3$—4. Acest prim rezultat al analizei procesului concordă cu datele obținute de către A. Ia. R a s k i n, I u. A. S o k o l i n s k i i și V. I. M u k o s e i [29] care, prin metoda clasică de optimizare, obțin, pentru $T_0 = 663$°K și $P = 1$ at, un raport optim vapori/gaz uscat echivalent cu $\dot{x}^0_{H_2O} = 3{,}94$.

Din figura 2 se remarcă faptul că temperatura inițială prezintă o valoare optimă care se deplasează spre valori mai mici, odată cu creșterea presiunii.

Din figura 3 se remarcă influența puternică a presiunii asupra vitezei de atingere a echilibrului și, în același timp, confirmă faptul că presiunea nu influențează mărimea gradului de transformare teoretic. Creșterea presiunii, în aceste condiții de la 4 la 30 at duce la atingerea unui grad de transformare final de 0,75, într-un timp de 7 ori mai mic. În schimb, oricît ar crește presiunea și timpul de contact, nu poate depăși valoarea teoretică de 0,782.

Concluzii

1. Se precizează mecanismul macrocinetic și modelele macrocinetice posibile în procesul de oxidare catalitică a oxidului de carbon cu vapori de apă pe catalizatori de temperatură înaltă.

2. Se alcătuiește modelul matematic considerînd că procesul se desfășoară după modelul macrocinetic transformare, într-un reactor adiabatic continuu, cu deplasarea ideală a fazei gazoase, folosind, în acest scop, una din ecuațiile cinetice existente în literatură.

3. Sistemul de ecuații diferențiale care constituie modelul matematic se integrează numeric pe calcu-

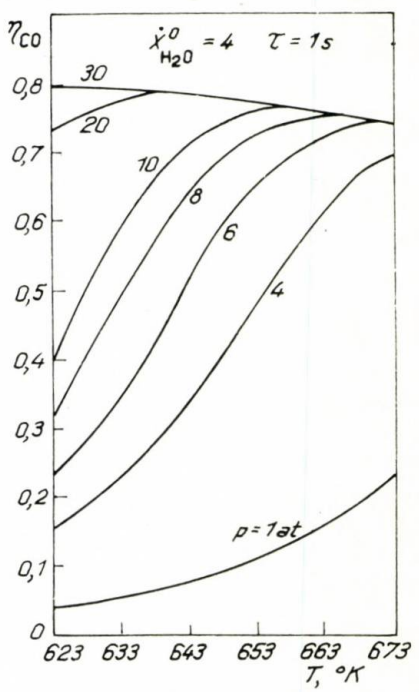
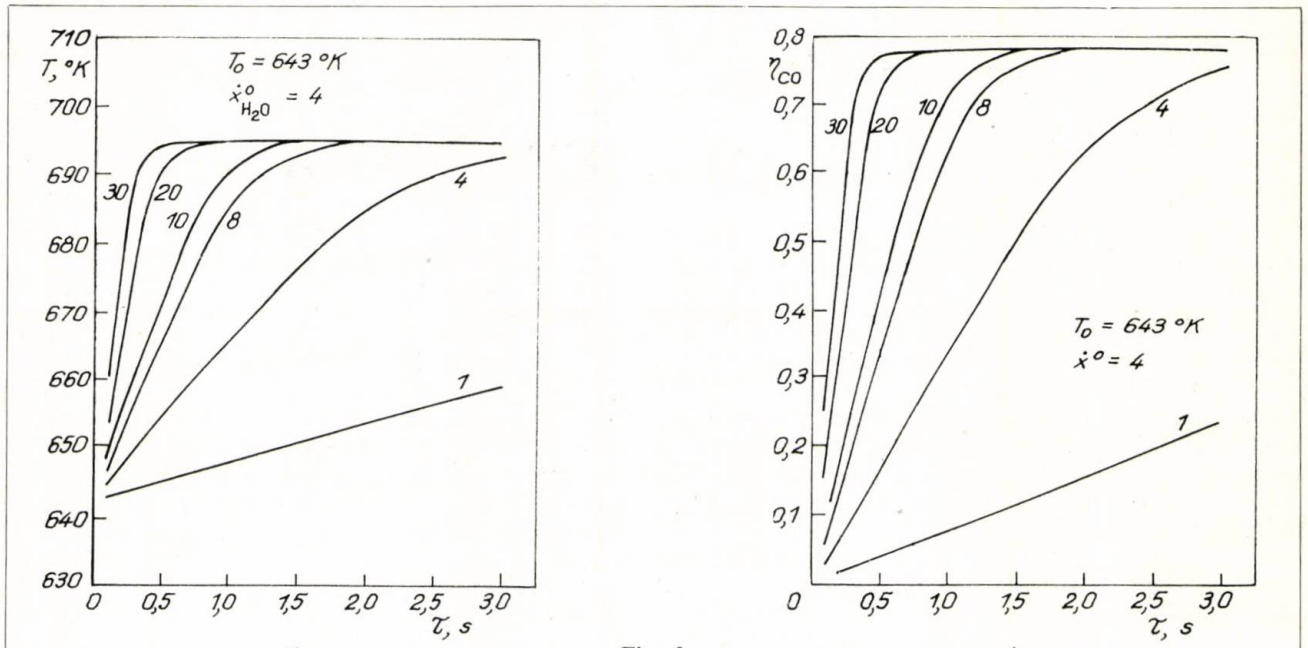


Fig. 2. Variația gradului de transformare a oxidului de carbon cu temperatura inițială la $\tau = 1$ s., $\dot{x}^0_{H_2O} = 4$, și $P = 1$, 4, 6, 8, 10, 20, 30 at.



a Fig. 3. b

a— Influenţa presiunii asupra profilurilor gradului de transformare la $T_o = 643°K$ şi $\dot{x}^0_{H_2O} = 4$. *b* = Influenţa presiunii asupra profilurilor temperaturii fazei gazoase în aceleaşi condiţii.

lator prin metoda Runge-Kutta de ordinul 4,dîndu-se parametrilor de stare P, T_0, $\dot{x}^0_{H_2O}$ intervale largi de variaţie.

4. Pe baza datelor numerice obţinute se efectuează analiza influenţei parametrilor asupra desfăşurării procesului. Această metodă de analiză a procesului, similară metodei enumerării complete de optimizare, este foarte utilă, oferind o imagine completă referitoare la influenţa parametrilor asupra procesului.

Notaţii şi indici

$T_{A_i[\,]_g}$ — simbol pentru transferul reactantului A_i prin faza gazoasă.
$T_{A_i[\,]_p}$ — simbol pentru transferul reactantului A_i prin porii catalizatorului
$Ads.\ A_i$ — adsorbţia componentului A_i pe suprafaţa catalizatorului
(r_{ch}) — reacţia chimică
$Des.\ A_i$ — desorbţia produşilor de reacţie
η_{CO} — gradul de transformare al oxidului de carbon
τ — timpul [s]
x_{A_i} — fracţia molară a componentului A_i
$\dot{x}_{A_i}$ — raportul molar al componentului A_i
$\overline{C}_p$ — capacitatea calorică molară a masei de reacţie gazoase [Kcal/Kmol. grad]
$(\Delta_R H^0_T)$ — efectul termic al reacţiei
k — constanta vitezei de reacţie [s^{-1}]
K_p — constanta de echilibru a reacţiei
A — constanta dependenţei de temperatură
P — presiunea totală [at]
p_{A_i} — presiunea parţială a componentului A_i [at]
T — temperatura [°K]
T_0 — temperatura la intrare în strat [°K]
h — pasul
$(-\bar{r}_{CO})$ — viteza de reacţie
$[\ ]_g$ — faza gazoasă
$[\ ]_s$ — faza solidă
$[K]_s$ — catalizator solid

Bibliografie

1. Calistru, C., Siminiceanu, I. şi Hagiu Carolina Revista de chimie, **25**, 10, 1973.
2. Lamplicher, F. G. şi Lotteri, A. Ind. Eng. Chem., **30**, 1938, p. 578.
3. Kulakova, N. V. şi Temkin, M. I. Zhur. fiz. khim., **23**, 1949, p. 695.
4. Barkley, L. W., Corrigan, T. E., Wainwright, H. W. şi Sonds, A. E. Ind. Eng. Chem., **44**, 1952, p. 1 066.
5. Kodama, S., Mazume, A., Fukuba, F. şi Fukui, K. Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 1955, p. 318.
6. Kirilov, I. P., Tr. Ivanovsk himiko-tehnologhicesk in^ta, **45**, 1956, p. 5.
7. Paravano, G. Ind. Eng. Chem., **49**, 1957, p. 266.
8. Bibr, B. Cand. diss. Harkovsk politehn. in^ta, Harkov, 1957.
9. Popov, B. I., Zhur. fiz. khim., **31**, 1957, p. 1 033.
10. Stelling, O. şi Krusenstierna, O. Acta Chem. Scand., **12**, 1958, p. 1 095.
11. Giona, R., Passino, R. şi Tosselli, G. L'ingegnere, **33**, 1959, p. 631.
12. Ivanovskii, F. P., Braude, G. E. şi Semenova, T. A. Tr. GIAP, **9**, 1959, p. 195.
13. Hulburt, H. M. şi Vasan, C. S. Amer. Inst. Chem. Engineers J., **7**, 1961, p. 143.
14. Bohlbro, H. Acta Chem. Scand, **15**, 1961, p. 502.
15. Atroşcenko, V. I., Jidkov, B. A. şi Zasorin, A. P. Kinetika i kataliz, **3**, 1962, p. 605.
16. Kagyia, T. Seno, S. şi Fukui, K. Kogyo Kogaku Zash., **67**, 1964, p. 358.
17. Paratella, A., Chimica e Industria, **47**, 1, 1965, p. 38.
18. Sibria, G. G., Morozov, N. M. şi Temkin, M. I. Kinetika i kataliz, **6**, 6, 1965, p. 1 057.
19. Sibria, G. G., Morozov, N. M. şi Temkin, M. I. Kinetika i kataliz, **6**, 6, 1965, p. 1 115.
20. Atroşcenko, V. I. şi Loboiko, A. Ia. Izv. Vussh. Ucheb. Zaved., 6, 1971, p. 957.
21. Atroşenko, V. I. Ukrain. khim. Zhur., nr. 3, 1972, p. 253.
22. Siskov, D. şi Ivanov, D. Khim. Prom., **7**, 1972, p. 515.
23. Glavacek, V., Marek, M. şi Korjinkova, M. Kinetika i kataliz, **9**, **5**, 1968, p. 1 107.
24. Raskin, A. Ia. şi Sokolinskii, Iu. A. Khim. Prom., **7**, 1969, p. 520.
25. Raskin, A. Ia. Sokolinskii, Iu. A. şi Mukosei, V. I, Khim. Prom., **4**, 1972, p. 282.
26. Gulaev, V. M. şi Maskoi, A. S. Khim. Prom., 4, 1967, p. 302.
27. Gulaev, V. M., Maskoi, A. S. şi Ostrovskii, V. I. Khim. Prom., 3, 1967, p. 62.
28. Raskin, A. Ia., Sokolinskii, Iu. A., Khim. Prom., nr. 3, 1969, p. 520.
29. Raskin, A. Ia., Sokolinskii, Iu. A. şi Mukosei, V. I. Khim. Prom., 4, 1971, p. 311.
30. Calistru, C. şi Leonte Cornelia. Tehnologia substanţelor anorganice, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.
31. Martens, H., Simulation, **12**, nr. 2, 1969, p. 87.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

TÎRGUL DE PRIMĂVARĂ DE LA LEIPZIG, 1974

Tîrgul de primăvară de la Leipzig, care s-a desfăşurat între 10 şi 17 martie a.c., s-a încadrat într-un an de importante jubilee: a 25-a aniversare de la instaurarea Republicii Democrate Germane şi a 25-a aniversare de la înfiinţarea C.A.E.R. Republica Democrată Germană a imprimat Tîrgului de la Leipzig o nouă orientare, creînd o deplină concordanţă între statul democrat puternic industrializat şi tîrgul internaţional care promovează politica Germaniei Democrate spre dezvoltare multilaterală, colaborare economică internaţională şi progres tehnico-ştiinţific.

Tîrgul din acest an a fost profilat pe maşini speciale (maşini-unelte şi scule). De data aceasta, însă, o nouă grupă a fost prezentă, şi anume ,,tehnica ambalării" care îşi găseşte utilizare în cele mai diferite ramuri industriale.

Avîntul continuu înregistrat de ţările socialiste în realizarea programului complex al integrării economice a fost oglindit pe o suprafaţă de aproximativ 285 000 m², în mod impresionant, de către Tîrgul de la Leipzig care a oferit o gamă bogată de produse de înaltă calitate. De asemenea, au fost organizate centre de informaţii şi de presă, creîndu-se premise pentru o activitate comercială prodigioasă şi un schimb larg de informaţii tehnico-ştiinţifice.

A fost organizată o expoziţie colectivă CAER la care au participat U.R.S.S., R.D. Germană, R.P. Polonia, R.S. Cehoslovacă, România, Ungaria şi Bulgaria.

De asemenea, a fost prezentată, pentru prima dată, organizaţia INTERELEKTROTEST constituită de către CAER în anul 1973 şi care cuprinde unităţi din U.R.S.S., R.D. Germană, R.S. România şi R.S. Cehoslovacă.

S-a relevat, în mod deosebit, sistemul de reglare a proceselor ,,Nulltrend" în cadrul căruia au fost asamblate aparate din U.R.S.S., R.D. Germană, Polonia, R.S. Cehoslovacă şi Ungaria.

România a expus o serie de maşini de filetat şi strunguri revolver produse în colaborare cu R.D. Germană.

În acest an jubiliar, R.D. Germană a fost reprezentată de 4 000 de întreprinderi industriale şi de comerţ exterior. Printre numeroasele noutăţi şi perfecţionări tehnice care corespund cerinţelor crescînde de soluţionări complexe, a fost expus un aparataj ştiinţific VEB Carl Zeiss-Jena, în cadrul unui sistem de aparate pentru industria semiconductorilor, care duc la raţionalizarea substanţială a procesului fotolitografic. Alte noutăţi au fost: o perdea structurală ,,Aral" confecţionată din mătase poliester, porţelanuri de forme exclusive, aparate speciale de uz casnic şi noi instrumente muzicale.

Cel mai important participant dintre ţările socialiste a fost U.R.S.S., cu 20 de uniuni de comerţ exterior care a etalat 7000 de produse de înaltă calitate.

Cu ocazia aniversării a 30 de ani de existenţă a sa, R.P. Polonă şi-a mărit suprafaţa de expunere, prezentînd produse din domeniul construcţiei de maşini, din industria uşoară, alimentară şi de delicatese.

Din partea R.S. Cehoslovacă au fost prezente 40 de întreprinderi de comerţ exterior.

România a aniversat, cu ocazia Tîrgului de primăvară, jubileul participării sale neîntrerupte, timp de 25 de ani la Tîrgurile de la Leipzig, oglindind, pe o suprafaţă de 2700 m², stadiul de dezvoltare al industriei româneşti la 30 de ani de la eliberarea ţării. Caracteristica ofertei româneşti a constituit-o faptul că au fost prezentate într-o măsură crescîndă maşini şi utilaje care formează ponderea schimbului de mărfuri şi a colaborării economice dintre statele socialiste.

Un mare număr de ţări în curs de dezvoltare folosesc Tîrgul de la Leipzig pentru lărgirea relaţiilor lor economice internaţionale, în special după întemeierea R.D. Germane. Dintre participanţii de lungă durată şi fără întrerupere au fost prezenţi anul acesta Irak pentru a 15-a oară, şi Maroc pentru a 20-a oară. O serie de expoziţii colective şi-au reînnoit potenţialul economic în rapidă creştere, relevînd o selecţie de produse industriale şi semifabricate din paleta tradiţională oferită la export, ca, de exemplu: din Asia au fost India şi Shri Lanka. Din zona Arabă ţările: R.A. Siria, Kuweit, Liban, Sudan şi R.P.D. Yemen; din Africa, au fost: Ghana, Mali, Guineea, Somalia şi, pentru prima dată, Camerunul.

Din zona capitalistă vest-europeană au participat 2300 de firme din 26 de ţări. Oferta lor a cuprins îndeosebi ramuri industriale care desfăşoară o intensă activitate de export. Ponderea participării au deţinut-o Franţa, Italia, Austria, Olanda, R.F. Germania, Anglia, Suedia, Elveţia. Din afara Europei, s-au numărat, în aceeaşi pondere, ţări ca: S.U.A., Japonia, Australia, Canada.

Tîrgul de la Leipzig a cuprins 9000 de expozanţi din 60 de ţări, pe o suprafaţă de 350 000 m² ,,Messehaus am Markt" a constituit locul de întîlnire al tuturor specialiştilor care scriu cărţi din literatura tehnică şi al editorilor. În clădirea ,,Leipzig Information" a fost organizat Tîrgul de carte, intitulat ,,Cele mai frumoase cărţi din lumea întreagă", cu contribuţia a 31 de ţări. Un interes deosebit a fost acordat ,,cărţii popular-ştiinţifice pentru copii".

Cu un program complex de manifestări tehnico-ştiinţifice, ediţia de primăvară 1971 a răspuns cerinţelor crescînde ale schimbului internaţional de informaţii.

Condiţiile oferite la Leipzig, care sînt favorabile comerţului dintre ţări cu sisteme sociale diferite, determină menţinerea unui climat prielnic pentru desfăşurarea unei activităţi comerciale şi a unui schimb de informaţii tehnico-ştiinţifice internaţionale.

D. DRODTLOFF

L. Badea şi I. Belcea

CONTRIBUŢII LA OPTIMIZAREA BILANŢURILOR DE MATERIALE ALE SISTEMELOR CHIMICE COMPLEXE

II. Aplicaţii ale modelului matematic*

Modelul matematic prezentat în prima parte a acestei lucrări permite determinarea bilanţului de materiale optim al unui sistem chimic, concomitent cu stabilirea numărului optim de subsisteme.

Atunci cînd subsistemele reprezintă stadii de transformare, modelul permite determinarea numărului optim de stadii de transformare consecutivă a unei materii prime în produse finite.

Modelul poate fi aplicat la optimizarea bilanţurilor de materiale şi pe baza altor criterii de optimizare, prin folosirea, în locul ecuaţiei $B(m'_{stu+1})$, a altei funcţii de eficienţă şi, uneori, prin completarea restricţiilor reprezentate de sistemul de ecuaţii $B(1)-B(m'_{stu})$ cu restricţii suplimentare, corespunzător criteriului considerat.

De exemplu, dacă se urmăreşte maximizarea debitelor unor produse finite, funcţia de eficienţă este:

$$\max\ (z) = \Sigma\ (\Sigma\, p_{i(j)} + \Sigma\, p_{i'(j)}) \qquad (1)$$

iar în cazul minimizării debitelor unor materii prime

$$\min\ (z) = \Sigma f_{i(Oj)} \qquad (2)$$

$$j = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ m;$$

$$i = A,\ B,\ C,\ \ldots,\ W;$$

$$i' = A',\ B',\ C',\ \ldots,\ W'.$$

În cel de al doilea caz, sistemul de ecuaţii $B(1)-B(m'_{stu})$ trebuie completat cu o restricţie care reprezintă condiţia de egalitate cu zero a produselor intermediare care servesc la procese secundare:

$$\Sigma\ (1 - b_{i(j'j)})\, g_{i(j'j)} = 0 \qquad (3)$$

$$j' = 1,\ 2,\ 3,\ \ldots,\ m.$$

În activitatea practică de modelare matematică a bilanţurilor de materiale, principala dificultate (considerînd că se dispune, pentru rezolvare, de un calculator electronic de capacitatea corespunzătoare) o constituie scrierea manuală a restricţiilor modelului.

Chiar dacă se dispune de un model general, atunci cînd numărul de subsisteme şi/sau componenţi este foarte mare, scrierea restricţiilor respective implică un volum important de lucru şi sînt posibile erori de scriere a variabilelor sau constantelor.

Pentru reducerea volumului de lucru şi evitarea erorilor, s-a elaborat un *program de scriere a restricţiilor modelului general pentru cazuri particulare ale acestuia.*

Datele iniţiale ale programului sînt constantele $c_{i(j'j)}$, $c_{i(jj)} = r_{i(j)}$, $c_{i'(j)}$, $a_{i(j)}$, $b_{i(j)}$, $h_{i(j)}$ şi mărimile $f_{i(Oj)}$ (cunoscute sau care urmează a fi determinate).

Programul asigură verificarea corectitudinii formale a datelor de intrare (de exemplu, dacă suma randamentelor de transformare care corespund unui subsistem este egală cu unitatea) şi definirea variabilelor care corespund variabilelor modelului general $(\Sigma\, g_{i(j)}$, $g_{i(jj)}$, $g_{i(jO)}$, $b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)}$, $(1 - b_{i(j'j)})\, g_{i(j'j)}$, $\Sigma\, p_{i(j)} + \Sigma\, p_{i'(j)}$ şi acele $f_{i(Oj)}$ care sînt necunoscute.

Pentru interpretarea rezultatelor, programul extrage, sub forma unui tabel, corespondenţa dintre variabilele modelului general şi cele definite prin program.

Programul generează şase submatrice care corespund următoarelor grupe de ecuaţii ale modelului general:

1) $B(1) - B(m)$;

2) $B(m_1) - B(m_s)$;

3) $B(m_{s_1}) - B(m_{st})$;

4) $B(m_{st_1}) - B(m'_s)$;

5) $B(m'_{s1}) - B(m'_{st})$;

6) $B(m'_{st1}) - B(m'_{stu})$.

şi o submatrice care corespunde mărimilor $f_{i(Oj)}$ care sînt cunoscute.

Pentru a evita apariţia relaţiilor dependente, programul asigură eliminarea din submatricea a şasea a cîte o linie pentru fiecare component.

Restricţiile sînt tipărite sub forma impusă de rezolvarea modelului cu ajutorul programului SIMPLEX.

În acest scop, ele trebuie completate cu funcţia de eficienţă conform ecuaţiei $B(m'_{stu+1})$ şi cu sistemul de ecuaţii care corespunde mărimilor $\Sigma\, g_{i(j)}$, $g_{i(jj)}$, $g_{i(jO)}$, $b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)}$, $(1 - b_{i(j'j)})g_{i(j'j)}$ şi $\Sigma\, p_{i(j)} + \Sigma\, p_{i'(j)}$ care sînt cunoscute.

Programul menţionat a fost scris în ALGOL.

Schema logică simplificată a acestuia este prezentată în figura 1.

* Nota I, a apărut în Revista de chimie **25**, nr. 3, 1974, p. 207

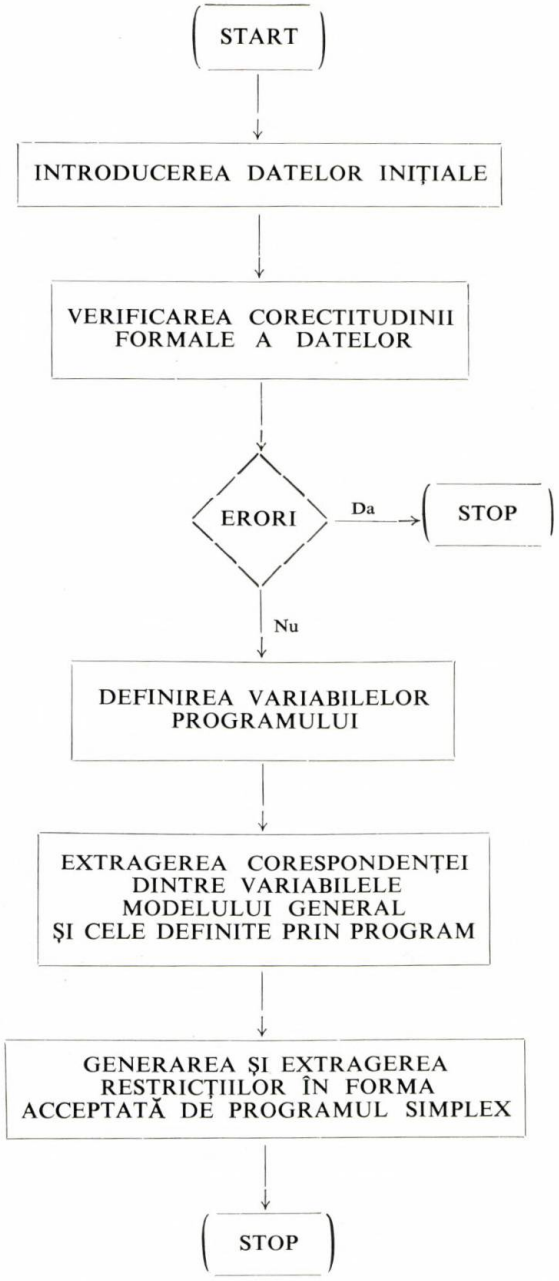


Fig. 1. Schema logică simplificată a programului pentru scrierea restricțiilor modelului general aplicat la cazuri particulare ale acestuia.

Exemplu de aplicare a modelului matematic la determinarea numărului optim de stadii de transformare consecutivă a unei materii prime în produse finite.

Se consideră procesul de obținere a produselor finite E, F, G, H și I, prin conversia materiei prime A.

În afară de produsele finite, prin conversia materiei prime A se mai obțin și materiile prime secundare B, C și D.

Prin conversia materiei prime secundare B se obțin, produsele finite E, F, G, H și I.

În afară de produsele finite, prin conversia materiei prime secundare C se obține și materia primă secundară B.

Prin conversia materiei prime secundare D se obțin în afară de produsele finite, și materiile prime secundare B și C.

Se cere să se determine numărul optim de stadii de conversie a materiilor prime A, B, C și D, cu luarea în considerație a tuturor posibilităților de recirculare a materiilor prime netransformate, în patru variante de beneficiu pentru produsele rezultate prin conversia materiilor prime secundare B, C și D.

Variantele de beneficiu corespund proceselor cu eficiență diferită.

Datele inițiale:

Numărul maxim al stadiilor (subsistemelor) sistemului chimic: m = 4 (figura 2), cu următoarea destinație:

— stadiul 1 pentru conversia componentului A;
— stadiul 2 pentru conversia componentului B;
— stadiul 3 pentru conversia componentului C;
— stadiul 4 pentru conversia componentului D;

Numărul de componenți: 5 (A, B, C, D și i' = = E, F, G, H, I).

Randamentele de conversie, la o trecere a componenților A, B, C și D (% masă/100):

$$c_{A\,(11)} = r_{A\,(1)} = 0{,}030$$
$$c_{B\,(12)} = 0{,}050$$
$$c_{C\,(13)} = 0{,}004$$
$$c_{D\,(14)} = 0{,}002$$
$$c_{E\,(1)} = 0{,}230$$
$$c_{F\,(1)} = 0{,}130$$
$$c_{G\,(1)} = 0{,}130$$
$$c_{H\,(1)} = 0{,}080$$
$$c_{I\,(1)} = 0{,}344$$
$$\Sigma c_{i'\,(1)} = 0{,}914$$
$$c_{B\,(22)} = r_{B\,(2)} = 0{,}40$$
$$c_{E\,(2)} = 0{,}47$$
$$c_{F\,(2)} = 0{,}01$$
$$c_{G\,(2)} = 0{,}09$$
$$c_{H\,(2)} = 0{,}03$$
$$\Sigma c_{i'\,(2)} = 0{,}60$$
$$c_{B\,(32)} = 0{,}08$$
$$c_{C\,(33)} = r_{C\,(3)} = 0{,}15$$
$$c_{E\,(3)} = 0{,}30$$
$$c_{F\,(3)} = 0{,}15$$
$$c_{G\,(3)} = 0{,}23$$
$$c_{H\,(3)} = 0{,}02$$
$$c_{I\,(3)} = 0{,}07$$
$$\Sigma c_{i'\,(3)} = 0{,}77$$
$$c_{B\,(42)} = 0{,}07$$
$$c_{C\,(43)} = 0{,}02$$
$$c_{D\,(44)} = r_{D\,(4)} = 0{,}05$$
$$c_{E\,(4)} = 0{,}27$$
$$c_{F\,(4)} = 0{,}15$$
$$c_{G\,(4)} = 0{,}23$$

$H_{(4)} = 0{,}05$

$c_{I\,(4)} = 0{,}16$

$\Sigma c_{i'\,(4)} = 0{,}86$

Debitul de materie primă proaspătă (component A) care alimentează procesul:

$f_{A\,(01)} = 100\,000$ kg/h.

Randamentele de recuperare în produsele finite:

$a_{A\,(1)}$, $a_{B\,(2)}$, $a_{C\,(3)}$,

$a_{D(4)} = 0{,}98$

Constantele $b_{i\,(j)}$:

$b_{A\,(1)}$, $b_{B\,(2)}$, $b_{C\,(3)}$,

$b_{D\,(4)} = 0{,}99$

Beneficiile pentru materiile prime secundare şi produsele finite:

$v_{gB\,(12)} = 0{,}5$ lei/kg

$v_{gB\,(32)} = 0{,}8$ lei/kg

$v_{gB\,(42)} = 0{,}9$ lei/kg

$v_{gC\,(13)} = 0{,}05$ lei/kg

$v_{gC\,(43)} = 0{,}4$ lei/kg

$v_{gD\,(14)} = 0{,}1$ lei/kg

$v_{Ii'\,(1)} = 0{,}7$ lei/kg

$v_{pi'\,(\ )} = 2$ (var. 1), 2 (var. 2), 2 (var. 3), 0,4 (var. 4) lei/kg

$v_{pi'\,(3)} = 1$ (var. 1), 1 (var. 2), 0,1 (var. 3) 0,1 (var. 4) lei/kg

$v_{pi\,(4)} = 1$ (var. 1), 0,1 (var. 2) 0,1 (var. 3) 0,1 (var. 4) lei/kg

Determinarea numărului optim de stadii de conversie:

Aplicînd programul de scriere a restricţiilor, a fost obţinut următorul sistem de ecuaţii, care reprezintă restricţiile modelului general pentru cazul particular considerat:

$$-x_{13} + x_{22} + x_{23} = 0 \quad (1)$$

$$x_1 + x_3 + x_5 - x_{15} + x_{25} = 0 \quad (2)$$

$$x_7 + x_9 - x_{17} + x_{27} = 0 \quad (3)$$

$$x_{11} - x_{19} + x_{29} = 0 \quad (4)$$

$$0{,}0297x_{13} - x_{22} - 0{,}02x_{23} = 0 \quad (5)$$

$$-0{,}02x_1 - 0{,}02x_3 - 0{,}02x_5 + 0{,}396x_{15} - x_{25} = 0 \quad (6)$$

$$-0{,}02x_7 - 0{,}02x_9 + 0{,}1485x_{17} - x_{27} = 0 \quad (7)$$

$$-0{,}02x_{11} + 0{,}0495x_{19} - x_{29} = 0 \quad (8)$$

$$-0{,}0003x_{13} + x_{21} = 0 \quad (9)$$

$$-0{,}004x_{15} + x_{24} = 0 \quad (10)$$

$$-0{,}0015x_{17} + x_{26} = 0 \quad (11)$$

$$-0{,}0005x_{19} + x_{28} = 0 \quad (12)$$

$$x_1 + x_2 - 0{,}05x_{13} = 0 \quad (13)$$

$$x_3 + x_4 - 0{,}08x_{17} = 0 \quad (14)$$

$$x_5 + x_6 - 0{,}07x_{19} = 0 \quad (15)$$

$$x_7 + x_8 - 0{,}004x_{13} = 0 \quad (16)$$

$$x_9 + x_{10} - 0{,}02x_{19} = 0 \quad (17)$$

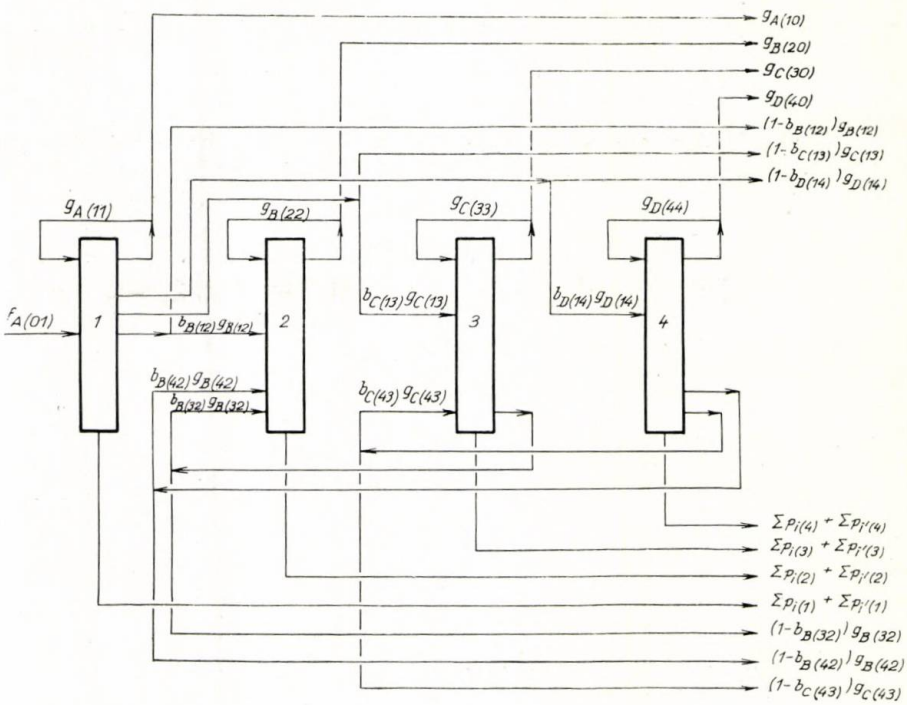


Fig. 2.

$$x_{11} + x_{12} - 0{,}002x_{13} = 0 \quad (18)$$

$$-0{,}914x_{13} + x_{14} - 0{,}02x_{23} = 0 \quad (19)$$

$$-0{,}02x_1 - 0{,}02x_3 - 0{,}02x_5 - 0{,}6x_{15} + x_{16} = 0 \quad (20)$$

$$-0{,}02x_7 - 0{,}02x_9 - 0{,}77x_{17} + x_{18} = 0 \quad (21)$$

$$-0{,}02x_{11} - 0{,}86x_{19} + x_{20} = 0 \quad (22)$$

$$x_{23} = 100\,000 \quad (23)$$

Corespondenţa dintre variabilele modelului general şi cele definite prin program este:

$b_{B\,(12)}\,g_{B\,(12)} = x_1$

$b_{B\,(32)}\,g_{B\,(32)} = x_3$

$b_{B\,(42)}\,g_{B\,(42)} = x_5$

$b_{C\,(13)}\,g_{C\,(13)} = x_7$

$b_{C\,(43)}\,g_{C\,(43)} = x_9$

$b_{D\,(14)}\,g_{D\,(14)} = x_{11}$

$g_{A\,(11)} = x_{22}$

$g_{B\,(22)} = x_{25}$

$g_{C\,(33)} = x_{27}$

$g_{D\,(44)} = x_{29}$

$\Sigma g_{i\,(1)} = x_{13}$

$\Sigma g_{i\,(2)} = x_{15}$

$\Sigma g_{i\,(3)} = x_{17}$

$\Sigma g_{i\,(4)} = x_{19}$

$g_{A\,(10)} = x_{21}$

$g_{B\,(20)} = x_{24}$

$g_{C\,(30)} = x_{26}$

$g_{D\,(40)} = x_{28}$

$(1 - b_{B\,(12)})\,g_{B\,(12)} = x_2$

$(1 - b_{B\,(32)})\,g_{B\,(32)} = x_4$

Tabela 1

	Var. 1	Var. 2	Var. 3	Var. 4
$f_{A(01)} = x_{23}$	100 000	100 000	100 000	100 000
$\Sigma g_{i(1)} = x_{13}$	100 999,69	100 999,69	100 999,69	100 999,69
$\Sigma g_{i(2)} = x_{15}$	8 278,31	8 278,31	8 277,69	0
$\Sigma g_{i(3)} = x_{17}$	469,76	469,76	464,97	464,97
$\Sigma g_{i(4)} = x_{19}$	208,27	208,27	208,27	208,27
$g_{A(11)} = x_{22}$	999,69	999,69	999,69	999,69
$g_{B(22)} = x_{25}$	3 176,17	3 176,17	3 175,93	0
$g_{C(33)} = x_{27}$	61,60	61,60	60,97	60,97
$g_{D(44)} = x_{29}$	6,27	6,27	6,27	6,27
$g_{A(10)} = x_{21}$	30,30	30,30	30,30	30,30
$g_{B(20)} = x_{24}$	33,11	33,11	33,11	0
$g_{C(30)} = x_{26}$	0,70	0,70	0,70	0,70
$g_{D(40)} = x_{28}$	0,10	0,10	0,10	0,10
$b_{B(12)} g_{B(12)} = x_1$	5 049,98	5 049,98	5 049,98	0
$(1 - b_{B(12)}) g_{B12} = x_2$	0	0	0	5 049,99
$b_{B(32)}\ g_{B32} = x_3$	37,58	37,58	37,20	0
$(1 - b_{B(32)}) g_{B32} = x_4$	0	0	0	37,20
$b_{B(42)}\ g_{B12} = x_5$	14,58	14,58	14,58	0
$(1 - b_{B(42)}) g_{B42} = x_6$	0	0	0	14,58
$b_{C(13)}\ g_{C13} = x_7$	404,00	404,00	404,00	404,00
$(1 - b_{C(13)}) g_{C13} = x_8$	0	0	0	0
$b_{C(43)}\ g_{C43} = x_9$	4,17	4,17	0	0
$(1 - b_{C(43)}) g_{C43} = x_{10}$	0	0	4,17	4,17
$b_{D(14)}\ g_{D14} = x_{11}$	202,00	202,00	202,00	202,00
$(1 - b_{D(14)}) g_{D14} = x_{12}$	0	0	0	0
$\Sigma p_{i(1)} + \Sigma p_{i'(1)} = x_{14}$	94 313,72	94 313,72	94 313,72	94 313,72
$\Sigma p_{i(2)} + \Sigma p_{i'(2)} = x_{16}$	5 069,03	5 069,03	5 068,65	0
$\Sigma p_{i(3)} + \Sigma p_{i'(3)} = x_{18}$	369,88	369,88	366,10	366,10
$\Sigma p_{i(4)} + \Sigma p_{i'(4)} = x_{20}$	183,15	183,15	183,15	183,15
max (z)	76 710,69	76 545,86	76 213,49	68 644,06

$$(1 - b_{B\,(42)})\, g_{B\,(42)} = x_6$$

$$(1 - b_{C\,(13)})\, g_{C\,(13)} = x_8$$

$$(1 - b_{C\,(43)})\, g_{C\,(43)} = x_{10}$$

$$(1 - b_{D\,(14)})\, g_{D\,(14)} = x_{12}$$

$$\Sigma p_{i\,(1)} + \Sigma p_{i'\,(1)} = x_{14}$$

$$\Sigma p_{i\,(2)} + \Sigma p_{i'\,(2)} = x_{16}$$

$$\Sigma p_{i\,(3)} + \Sigma p_{i'\,(3)} = x_{18}$$

$$\Sigma p_{i\,(4)} + \Sigma p_{i'\,(4)} = x_{20}$$

$$x_{23} = 100\,000$$

Funcţia de eficienţă, determinată cu ecuaţia modelului general $B(m'_{stu+1})$ aplicată la cazul considerat, este:

$$\max (z) = 0{,}7x_{14} + 2x_{16} + x_{18} + x_{20} + 0{,}5x_2 + 0{,}8x_4 + \\ + 0{,}9x_6 + 0{,}05x_8 + 0{,}4x_{10} + 0{,}1x_{12} \qquad (24.1) \text{ (varianta 1)}$$

$$\max (z) = 0{,}7x_{14} + 2x_{16} + x_{18} + 0{,}1x_{20} + 0{,}5x_2 + 0{,}8_4 + \\ + 0{,}9x_6 + 0{,}05x_8 + 0{,}4x_{10} + 0{,}1x_{12} \qquad (24.2) \text{ (varianta 2)}$$

$$\max (z) = 0{,}7x_{14} + 2x_{16} + 0{,}1x_{18} + 0{,}1x_{20} + 0{,}5x_2 + 0{,}8x_4 + \\ + 0{,}9x_6 + 0{,}05x_8 + 0{,}4x_{10} + 0{,}1x_{12} \qquad (24.3) \text{ (varianta 3)}$$

$$\max (z) = 0{,}7x_{14} + 0{,}4x_{16} + 0{,}1x_{18} + 0{,}1x_{20} + 0{,}5x_2 + 0{,}8x_4 + \\ + 0{,}9x_6 + 0{,}05x_8 + 0{,}4x_{10} + 0{,}1x_{12} \qquad (24.4) \text{ (varianta 4)}$$

Modelul matematic, constituit din restricţiile exprimate prin ecuaţiile (1) — (23) şi funcţia de eficienţă, exprimată prin ecuaţia (24), a fost rezolvat cu ajutorul unui program SIMPLEX şi folosind un calculator electronic.

Soluţia optimă, în cele patru variante de calcul, este prezentată în tabela 1.

Pe baza rezultatelor din tabela 1, pot fi făcute următoarele observaţii:

— În varianta 1, numărul optim de stadii de conversie a materiilor prime A,B,C şi D este patru.

— În varianta 2, numărul optim de stadii este patru şi debitele de componenţi sînt identice cu cele care corespund variantei 1.

— În varianta 3, numărul optim de stadii este, de asemenea, patru, dar spre deosebire de variantele 1 şi 2, $b_{C\,(43)}\, g_{C\,(43)} = 0$ şi $(1 - b_{C\,(43)})\, g_{C\,(43)} > 0$, ceea ce înseamnă că, în acest caz, este mai eficientă utilizarea ca atare a materiei prime secundare C care rezultă din stadiul 4, la un proces secundar.

— În varianta 4, numărul optim de stadii este trei, şi anume stadiile 1,3 şi 4, deoarece $b_{B\,(12)}\, g_{B\,(12)} + b_{B\,(32)}\, g_{B\,(32)} + b_{B\,(42)}\, g_{B\,(42)} = 0$, respectiv $\Sigma g_{i\,(2)} = 0$ ceea ce înseamnă că, spre deosebire de celelalte variante, nu este eficientă conversia materiei prime secundare B care rezultă din stadiile 1, 3 şi 4, aceasta trebuind a fi valorificată la un proces secundar.

◇ ◇ ◇

V. Pamfil

SECVENȚA DE CALCUL A SCHEMELOR COMPLEX INTERCONECTATE

Proiectarea unei instalații noi sau studiul de optimizare al unei instalații existente se bazează pe bilanțul termic și de materiale din care rezultă datele necesare dimensionării tehnologice a utilajelor și conductelor, precum și evaluării indicatorilor tehnico-economici ai întregului proces.

Odată cu dezvoltarea calculatoarelor electronice, a devenit posibilă dimensionarea tehnologică, concomitent cu rezolvarea bilanțurilor de materiale și termice în așa fel, încît, în ansamblul său, instalația să poată fi realizată și exploatată în condiții în care funcția obiectiv propusă să fie satisfăcută în mod optim (de exemplu, să se obțină beneficiu maxim).

Pentru aceasta, calculatoarele trebuie programate să execute anumite calcule într-o anumită succesiune și să utilizeze corect datele inițiale și rezultatele calculelor intermediare.

Programul care stabilește ce calcule trebuie efectuate și cînd, ce date sînt necesare pentru efectuarea calculelor respective și unde și cum se utilizează în continuare, rezultatele acestor calcule, se numește program executiv.

În cazul proceselor cu mai multe stadii, reprezentate prin scheme complex interconectate, stabilirea secvenței de calcul a stadiilor este de o deosebită importanță pentru reducerea timpului de calcul și a numărului de iterații atît în cazul calculului manual, cît și al celui electronic.

O schemă complex interconectată este un graf orientat (digraf) în care intrările la un anumit nod pot proveni de la oricare din restul nodurilor, iar ieșirile acestuia pot deveni intrări la oricare din celelalte.

Instalația chimică și diagrama asociată a fluxurilor de informații poate fi reprezentată printr-un digraf în care nodurile sînt modificatori ai fluxurilor, iar săgețile sînt însăși fluxurile.

Considerînd fluxurile ca purtători de informații, un flux orientat are proprietățile unui vector r-dimensional a cărui r-elemente sînt mărimi caracteristice fluxului (debite, compoziții etc.) necesare rezolvării modelului matematic al stadiului (nodului) respectiv.

Un astfel de model matematic reprezintă un set de relații care leagă variabilele de intrare cu cele de ieșire:

$$Y = f(X)$$

în care:

Y, este vectorul $k_{(-)}$ — dimensional al variabilelor calculate pe baza datelor de intrare cuprinse în vectorul X, $k_{(+)}$ — dimensional.

Semnele (—) și (+) subscrise se referă la datele de ieșire (aflate) și, respectiv, de intrare (cunoscute).

Va exista totdeauna o săgeată orientată de la nodul sursă S, la nodul destinație D, dacă la calculul nodului D sînt necesare date de la nodul S, iar dimensiunea vectorului respectiv r_{SD} este egală cu numărul datelor necesare, așa cum se arată în figura 1.

Se va considera $r_{SD} = 1$, ori de cîte ori valoarea sa nu este indicată.

Condiția necesară și suficientă pentru a calcula un nod al grafului este cunoașterea celor $k_{(+)}$ date cuprinse în fluxurile de intrare.

Această condiție este realizată numai dacă nodurile sursă au fost calculate în prealabil.

În cazul schemelor complex interconectate, nodurile din cicluri nu îndeplinesc condiția necesară calculului direct, fapt care apare evident, dacă se consideră ciclul elementar prezentat în figura 2.

Niciunul dintre nodurile aparținînd ciclului din figura 2 *a* nu îndeplinește condiția necesară calculului direct. Această dificultate poate fi depășită „rupînd" fluxul necunoscut.

Ruperea realizează deschiderea ciclului și este echivalentă cu atribuirea unor valori presupuse celor r elemente ale fluxului rupt, care apoi se verifică și se corectează prin calcul iterativ.

Pentru ciclul din figura 2 *a*, se pot calcula, pe rînd, nodurile n—1, și $n + 1$, după ce, în prealabil, s-a efectuat ruperea arătată în figura 2 *b*.

Calculul se consideră încheiat, în momentul în care valorile parametrilor de recirculare rezultate prin calculul nodului $n + 1$ confirmă cu precizia dorită valorile estimate ale acestor parametri, folosite ca date de intrare în nodul $n - 1$.

Deschiderea ciclului din figura 2 *a* se poate realiza prin ruperea oricăruia dintre fluxurile care alcătuiesc ciclul, dar secvența de calcul se va modifica corespunzător.

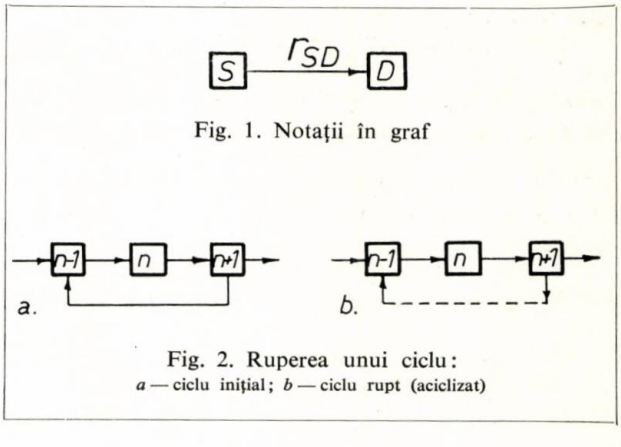


Fig. 1. Notații în graf

Fig. 2. Ruperea unui ciclu:
a — ciclu inițial; *b* — ciclu rupt (aciclizat)

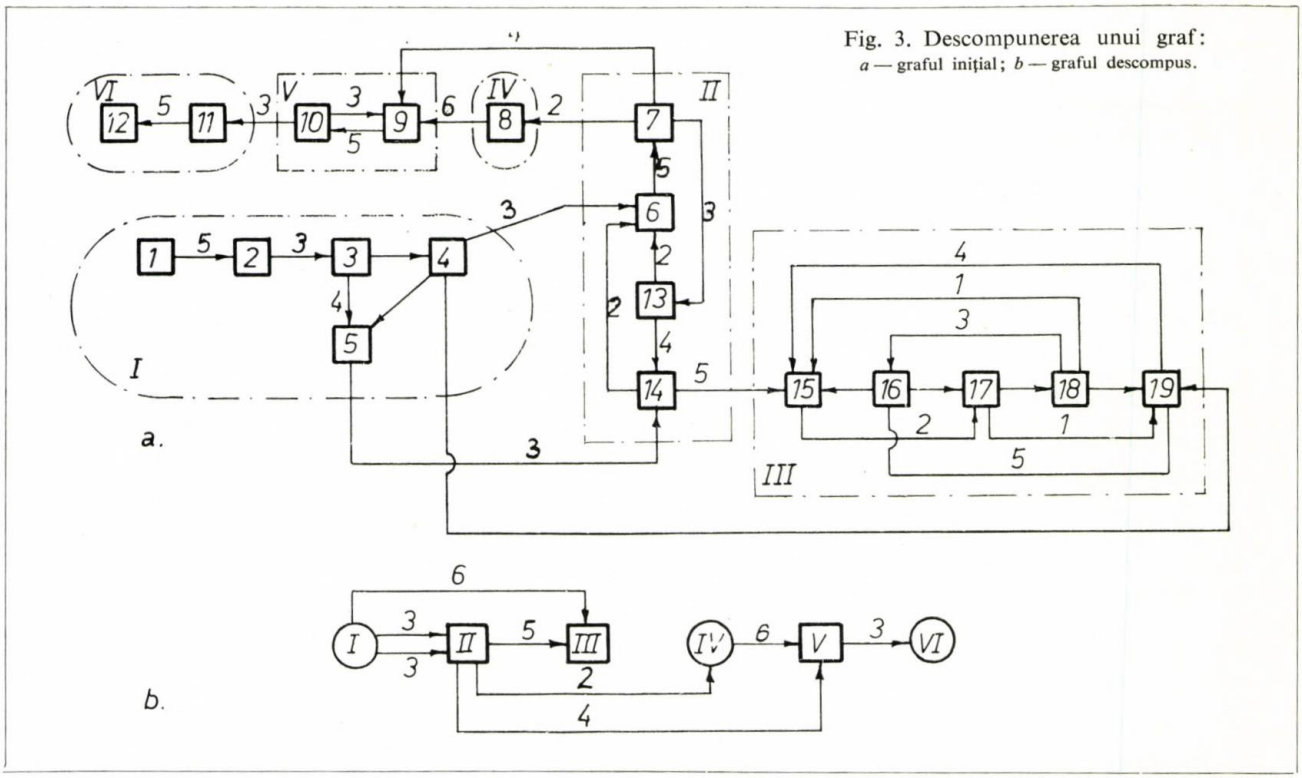


Fig. 3. Descompunerea unui graf: *a* — graful inițial; *b* — graful descompus.

Există un motiv întemeiat să se creadă că dificultatea de calcul a unei scheme complex interconectate crește proporțional cu numărul parametrilor de reciclu (date presupuse inițial și care se verifică prin calcul iterativ). De aceea, minimizarea acestui număr este un criteriu care poate fi folosit la găsirea secvenței optime de calcul.

Conform acestui criteriu, secvența optimă de calcul a unei scheme complex interconectate este o listă care indică ordinea în care urmează a se calcula stadiile (nodurile) componente, astfel încît numărul parametrilor de recirculare să fie minim.

Graful inițial poate fi descompus în părți distincte care includ fie noduri dispuse serial, fie noduri legate între ele prin recicluri. Prin descompunere, problema stabilirii secvenței de calcul a întregului graf $G(U,T)$ se înlocuiește cu n probleme corespunzătoare subgrafurilor rezultate $G_1(U_1,T_1),\ldots G_n(U_n,T_n)$, legate serial și în care U și T sînt nodurile și, respectiv, săgețile componente.

Subgrafurile obținute prin descompunere pot fi privite ca noduri complexe (pseudonoduri), ale unui graf aciclic echivalent.

Pentru ilustrare, se prezintă descompunerea grafului din figura 3.

Graful aciclic echivalent obținut prin descompunere este alcătuit din pseudonoduri formate dintr-unul sau mai multe noduri ale grafului inițial.

Aceste pseudonoduri sînt de două feluri: aciclice și ciclice, marcate diferit prin contur rotunjit și, respectiv, prin dreptunghi.

Pseudonodurile aciclice se pot calcula fără ruperi de fluxuri, deci numărul parametrilor de recirculare este $k_{\text{ciclu}} = 0$, în timp ce $k_{\text{aciclu}} \neq 0$.

Descompunerea schemelor complex interconectate se bazează pe observații ce se desprind din analiza grafului corespunzător.

Observația 1. Nodurile ale căror intrări nu provin din ieșiri ale altor noduri, trebuie să fie primele calculate în secvență.

Un astfel de nod este cel cu nr. 1 în graful din figura 3*a*.

Din graf se elimină acest nod, împreună cu fluxul (fluxurile) de ieșire incluzîndu-l primul în lista care constituie secvența de calcul.

Se examinează apoi, din același punct de vedere, graful rezultat.

În cazul grafului din figura 3*a*, nodul cu nr. 2 poate fi, de asemenea, eliminat, devenind al doilea în secvență.

Operația se repetă pînă cînd nu a mai rămas nici un nod ale cărui fluxuri de intrare provin din ieșirile altora.

În acest mod, în cazul grafului din figura 3*a*, s-a obținut pseudonodul serial I, compus din nodurile 1,2,...6, ordonate în fruntea secvenței.

Aplicînd această procedură unui graf serial, se obține secvența de calcul complet. În cazul grafului din figura 3*b*, secvența ce se poate obține este: I. II,...VI.

Observația 2. Nodurile ale căror ieșiri nu constituie intrări pentru altele, trebuie calculate ultimile.

Un astfel de nod este cel cu nr. 12, în graful din figura 3*a*.

Se elimină din graf nodul respectiv, împreună cu fluxul (fluxurile) de intrare, incluzîndu-l ultimul în secvență.

Se examinează apoi, din același punct de vedere, graful rezultat.

În cazul grafului din figura 3*a*, nodul cu nr. 11 poate fi, de asemenea, eliminat, devenind penultimul în secvență.

Operația se repetă pînă cînd nu a mai rămas nici un nod ale cărui fluxuri de ieșire să constituie intrări pentru alte noduri.

În acest mod, în cazul grafului din figura 3*a*, s-a obținut pseudonodul serial VI, compus din nodurile 11 și 12, ordonate ultimile în listă.

Observația 3. Nodurile legate între ele prin două fluxuri echicurente nu pot fi calculate decît în secvența arătată de sensul de orientare al fluxurilor.

Aceasta este echivalent cu contopirea fluxurilor într-un vector sumă, ca în cazul nodurilor I și II din figura 3*b*, reproduse separat în figura 4.

Observația 4. Două fluxuri contracurente care leagă două noduri ale unui graf pot fi înlocuite prin vectorul sumă.

Aceasta este echivalent cu ruperea aceluia dintre fluxuri, care introduce în calculul iterativ numărul cel mai mic de parametri de recirculare, ca în cazul nodurilor 9 și 10 din figura 3*a*, reproduse separat în figura 5.

Observația 5. Dacă un flux este singura intrare în nodul destinație *D* sau singura ieșire a nodului sursă *S*, iar dimensiunea vectorului său r_{SD} este $r_{SD} \geqslant r_{S(+)}$ sau $r_{SD} \geqslant r_{D(-)}$, nodurile *S* și *D* pot fi contopite. Nodul *D* și toate ieșirile sale va urma în secvență nodul *S* și toate intrările acestuia, ($r_{S(+)}$ este dimensiunea vectorului sumă a intrărilor în nodul *S*, $r_{D(-)}$ — dimensiunea vectorului sumă a ieșirilor din nodul *D*).

Aceasta înseamnă că fluxul *SD* nu va fi ales pentru deschiderea ciclului, deci este ineligibil pentru rupere.

Un astfel de flux este cel care leagă nodurile 13 și 14 din figura 3*a*, reproduse separat în figura 6.

Contopirea nodurilor poate genera noi cazuri în care este posibilă contopirea fluxurilor, precum și aplicarea procedurilor bazate pe observațiile 1 și 2.

Aplicarea succesivă a procedurilor bazate pe observațiile 1÷5 duce, de cele mai multe ori, la stabilirea secvenței de calcul optime pentru întregul graf.

În cazul grafului din figura 3*a*, se parcurg următoarele etape:

Etapa I. Se aplică procedura bazată pe observația 1, iar nodurile eliminate se reduc din graf, împreună cu fluxurile de ieșire ale acestora. Aceste noduri vor constitui un pseudonod aciclic, în care secvența de calcul este cea dată de ordinea în care nodurile au fost eliminate: pseudonodul I din figura 3*b*, cu secvența $U_I = 1,2,\ldots 6$ și $k_I = 0$ (fără parametri de recirculare).

Etapa a II-a. Se aplică procedura bazată pe observația 2, iar nodurile eliminate se reduc din graf împreună cu fluxurile de intrare ale acestora. Aceste noduri vor constitui un pseudonod aciclic în care secvența de calcul este dată de ordinea inversă în care nodurile au fost eliminate: pseudonodul VI din figura 3*b*, cu secvența $U_{VI} = 11,12$ și $k_{VI} = 0$ (fără parametri de recirculare).

Etapa a III-a. În graful rămas, reprodus în figura 7 a, se contopesc succesiv fluxurile și nodurile în baza observațiilor 3, 4 și respectiv 5, combinat cu procedurile bazate pe observațiile 1 și 2, după caz.

În figura 7*b*, s-au contopit fluxurile dintre nodurile *9* și *10*, ceea ce este echivalent cu ruperea fluxului de la nodul *10* la nodul *9*, avînd $r_{10,9} = 3$; în figura 7 c, s-au eliminat, pe rînd, din graf nodurile *9* și *10* care compun pseudonodul V; în figura 7*d*, s-a eliminat din graf nodul *8* care constituie pseudonodul IV, fără a introduce noi parametri de recirculare; în figura 7e, s-au contopit nodurile *13* și *14*; în figura

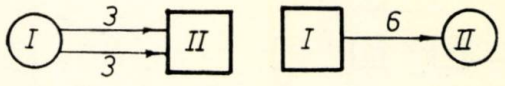
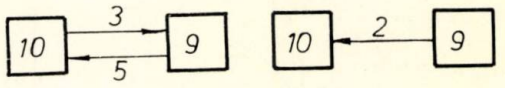
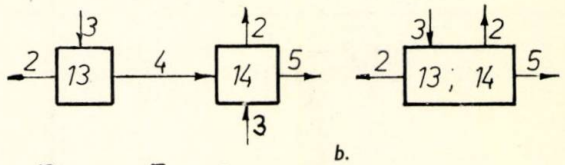


Fig. 4. Contopirea fluxurilor echicurente.



$k = k + r_{10,9} = k + 3$

Fig. 5. Contopirea fluxurilor contracurente.



$r_{SD} = 4 > r_{S(+)} = 3$

Fig. 6. Contopirea nodurilor.

7*f*, s-au contopit fluxurile echicurente; în figura 7*g*, s-au contopit nodurile; în figura 7 *h*, s-au contopit fluxurile contracurente, ceea ce este echivalent cu ruperea fluxului de la nodul *7* la *13*, avînd $r_{7,13} = 3$; în figura 7*i*, s-au contopit nodurile, constituindu-se pseudonodul *II*, cu secvența $U_{II} = 13,14,6,7$; în figura 7*j*, s-au eliminat legăturile de intrare care provin de la nodurile ordonate anterior în secvență, rămînînd pseudonodul *III*, a cărui secvență, procedînd similar, rezultă $U_{III} = 17,18,19,16,15$ iar $k_{III} = r_{16,17} + r_{15,17} = 1 + 2 = 3$.

Rezultatul final îl constituie următoarea secvență de calcul: $U = (1, 2, 3, 4, 5)\ (13, 14, 6, 7)\ (8)\ (9, 10)\ (11, 12)\ (17, 18, 19, 16, 15)$, prin ruperea fluxurilor $T_{10,9}$; $T_{7,13}$; $T_{16,17}$ și $T_{15,17}$, introducînd numărul minim de parametri de recirculare $k = 3 + 5 + 1 + 2 = 11$.

Metoda prezentată pentru stabilirea secvenței de calcul a proceselor cu mai multe stadii complex interconectate poate să nu ducă, în toate cazurile, direct la rezultat, așa după cum va apărea din considerarea pseudonodului *III* din figura 3, reprodus separat în figura 8 și în care toate fluxurile sînt reprezentate prin vectori de dimensiune *r*, egală (fie $r = 1$).

Fluxurile ineligibile stabilite pe baza observației 5 s-au marcat prin semnul (—×—).

Este evident că numai unul dintre acele noduri care are toate intrările eligibile poate constitui nodul de la începutul secvenței (nodul 17 sau 18). Asemenea noduri se numesc noduri index. În astfel de situații, se elimină din graf acel nod index, care introduce numărul minim de parametri de recirculare (împreună cu fluxurile de intrare și ieșire asociate acestuia), ordonîndu-l primul în secvență.

Fluxurile de intrare ale acestui nod sînt cele care trebuie rupte și s-au marcat cu semnul (—o—).

În figura 8*a*, un astfel de nod este cel cu nr. 18, iar în figura 8*b*, este nodul cu nr. *19*. Graful rămas din figura 8 c, se ordonează pe baza observației 1.

Metoda poate fi aplicată unei scheme cu oricîte stadii, fluxuri și recicluri, iar implementarea pe calculator este, în general, limitată la scheme cu mai puțin de 100 stadii, ceea ce acoperă, practic, toate cazurile reale.

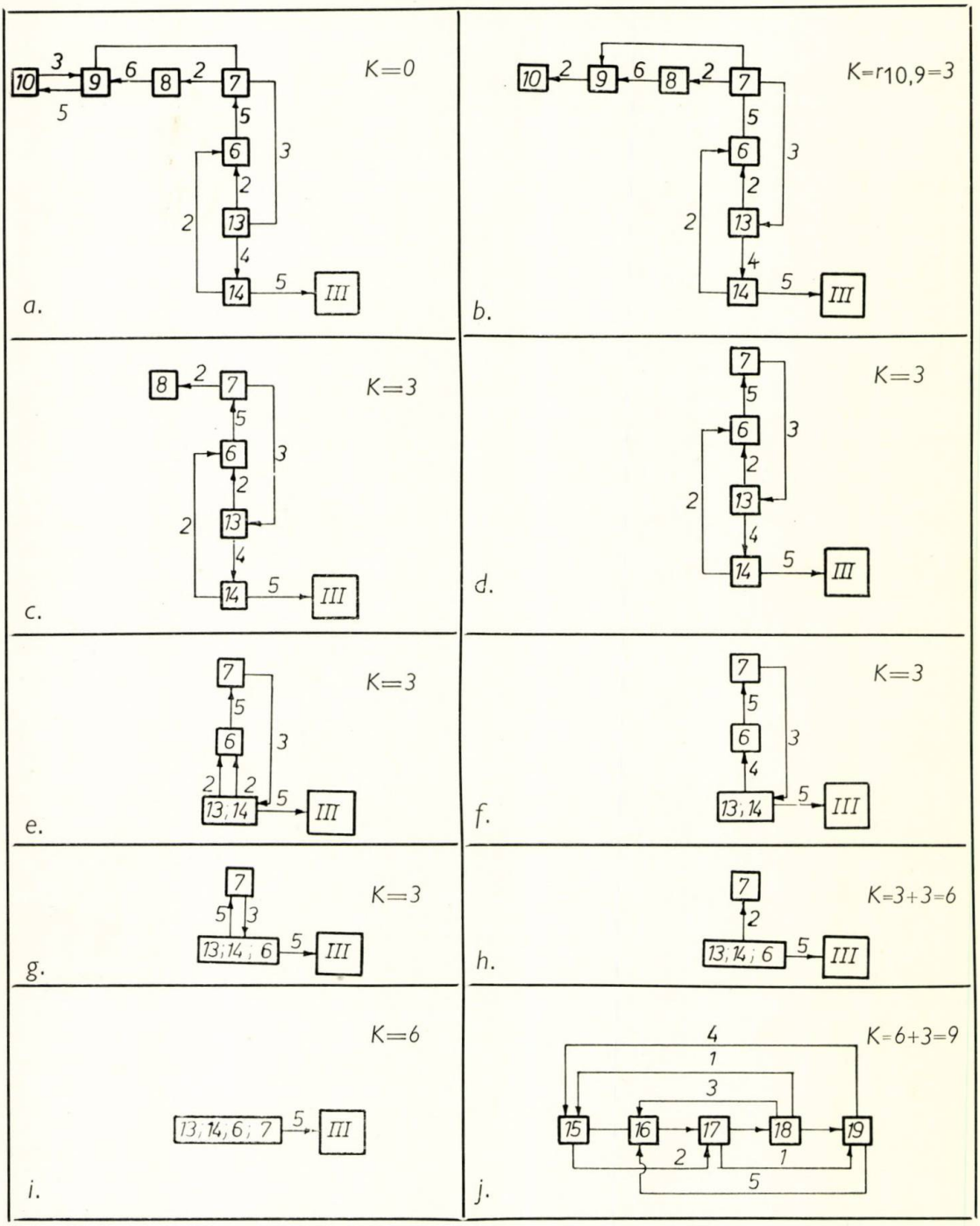


Fig. 7. Etapele parcurse la descompunerea grafului din fig. 3 şi stabilirea secvenţei optime de calcul în cadrul pseudonodurilor.

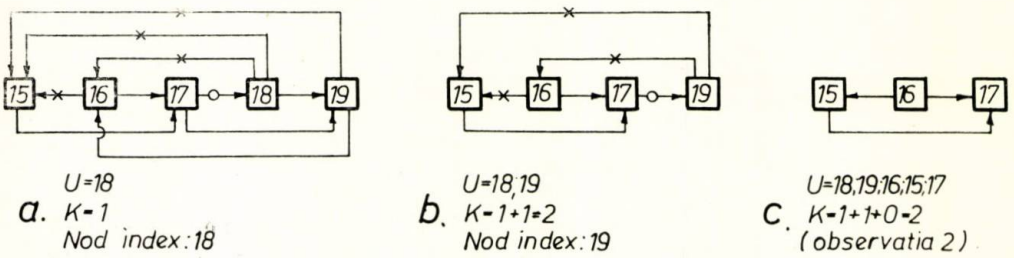


Fig. 8. Utilizarea nodurilor index.

Bibliografie

1. Rudd, D. F. şi Watson, C. C., Strategy of Process Engineering, Wiley, New-York, 1968.
2. Himmelblau, D. M. şi Bischoff, K. B., Process Analysis and Simulation Wiley, New-York, 1967.
3. Henley, E. J. şi Rosen, E. M., Material and Energy Balance Computations Wiley, New-York, 1969.
4. Kehat, E. şi Shacham, M., Process Technology, **18**, nr. 3, 1973, p. 115.
5. Upadhye, R. S. şi Grens, E. A., AIChE Journal, **18**, nr. 3, 1972, p. 533.
6. Christensen, J. H. şi Rudd, D. F., AIChE Journal, **16**, nr. 1, 1969, p. 94.
7. Ionescu-Bălceşti, M. I., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1972.
8. Badea, L. Revista de Chimie, **19**, nr. 11, 1968, p. 664; **21**, nr. 10, 1970, p. 609; **23**, nr. 10, 1972, p. 617.

M. Munteanu

CRITERII DE OPTIMIZARE ALE SITELOR VIBRATOARE

Fenomenul cernerii pe site vibratoare este foarte complex şi dificil de studiat, datorită numărului mare de parametri ce concurează la desfăşurarea lui. În esenţă, aceştia pot fi grupaţi astfel:

— *material* (distribuţie granulometrică, greutate specifică, forma granulelor, coeficient de frecare, umiditate);

— *excitarea vibratorie* (amplitudine, frecvenţă, unghiul de atac al vibraţiei, în cazul mişcării de translaţie rectilinie, natura vibraţiei: liniară, compusă, neliniară);

— *parametrii tehnologici şi constructivi* (dimensiunile suprafeţei sitei, raportul dintre lungimea şi lăţimea sitei, înclinarea sitei, înălţimea stratului de material, modul de alimentare etc.).

Dificultăţile unei analize cantitative şi calitative apar şi mai pregnant, dacă se remarcă caracterul aleator al deplasării şi trecerii prin ochiuri a granulelor stratului de material.

Dinamica sitelor vibratoare, îndeosebi cele cu elemente elastice de caracteristică liniară, sînt suficient de complet studiate [5, 6, 7].

Comportarea materialului pe sită, cît şi cernerea propriu-zisă au fost puţin studiate. Cele mai multe studii au un caracter experimental şi, deci, particular. În literatura de specialitate [8, 9] se face o analiză critică a mai multor lucrări în acest domeniu şi se propune un model matematic cu caracter mai general şi cu aplicativitate relativ simplă.

Problema optimizării, cu excepţia unor aspecte secundare sau colaterale, n-a fost încă abordată, cel puţin după cum rezultă din bibliografia avută la dispoziţie. De exemplu, W e s s e l [14] trasează experimental o serie de curbe cu caracter optimal, ca: variaţia amplitudinii în raport cu frecvenţa şi dimensiunile ochiului sitei, pentru unele materiale şi forme ale ochiurilor sitei, precum şi variaţia cantităţii specifice (cantitatea alimentată raportată la suprafaţă), funcţie de mărimea ochiului şi natura materialului.

Cercetări experimentale comparative în legătură cu cernerea cerealelor destinate exportului au fost efectuate de către B a l d w i n [4]. El propune unele criterii după care se estimează un debit optim de alimentare, aria minimă a suprafeţei de cernere, precum şi numărul minim de treceri ale materialului.

În ceea ce priveşte determinarea analitică a unor parametri optimali, s-a cercetat mai mult cazul deplasării vibratorii (vibrotransportul). Deoarece cernerea pe site vibratoare include vibrotransportul ca fenomen secundar esenţial, aspectele optimizării vibrotransportului intervin indirect. Astfel, B l e h m a n n şi D j a n e l i d z e [1] au pus problema găsirii unei legi de oscilaţie care să determine un maxim al vitezei medii de deplasare a materialului. În mai multe lucrări [10—13] se tratează problema alegerii optimale de oscilaţii rectilinii ca o problemă de teoria reglării, în sensul calculului parametrilor conducerii în legătură cu parametrii mişcării, astfel încît să rezulte maximul unei funcţionale (de exemplu, viteza medie).

În cele ce urmează, se stabilesc unele criterii în alegere optimală a unor parametri uşor de modificat, în urmărirea unor scopuri funcţionale, de productivitate sau de calitate.

O formulare generală a problemei optimizării se poate face din punct de vedere economic, în sensul alegerii parametrilor, astfel încît la un preţ de cost dat sau la o greutate dată a maşinii să se asigure o rentabilitate maximă. Astfel pusă, problema prezintă deocamdată dificultăţi de neînvins şi nu permite defalcarea ei în părţi mai uşor abordabile, ca: matematica, tehnica-economică şi constructivă.

Deocamdată este importantă obţinerea parametrilor tehnologici şi funcţionali înalţi, iar dacă se ajunge la rezultate certe în aceste direcţii se poate ataca şi global problema optimizării.

1. Alegerea regimului de mişcare a materialului

În practica vibroseparării în marea majoritate a cazurilor se preferă regimurile de mişcare prin salturi succesive ale granulelor de material cuprinse într-un strat compact. Recent, se experimentează şi alte tipuri de mişcări, ca, de exemplu, deplasarea unui nor de granule, utilizate la cernerea granulelor friabile. Aici, balistica unei granule individuale are un caracter pur aleator. Referitor la primul caz, se pot face mai multe constatări.

Nu este indicată alegerea regimului cu salturi neîntrerupte în care contactul materialului cu sita să fie de foarte scurtă durată — regimul preferat al vibrotransportului. Este necesar ca saltul materialului, pe lîngă efectul de deplasare, să producă o dispersie a granulelor în zbor, favorizînd astfel fenomenul segregaţiei, iar căderea lor pe plan să se facă progresiv, de-a lungul unui interval de timp.

Considerînd cazul unei site cu mişcare rectilinie oscilatorie armonică a organului de lucru, în figura 1 sînt reprezentate forţele ce acţionează asupra unei granule aflate pe cadrul vibrant.

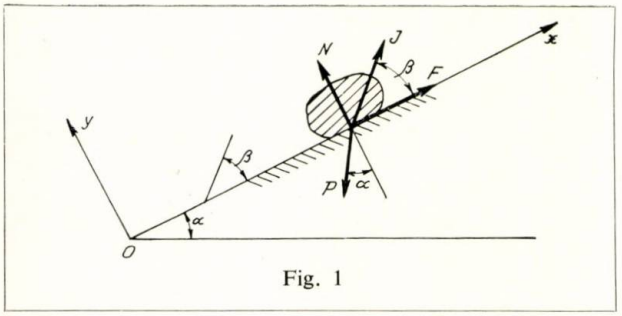


Fig. 1

În literatura de specialitate [1] se analizează diversele tipuri posibile de mişcare relativă a granulei, precum şi condiţiile de existenţă şi stabilitate. S-a stabilit posibilitatea existenţei a şase regimuri stabile de mişcare a granulei fără desprindere de pe planul vibrator. În ceea ce priveşte regimurile de mişcare, cu aruncare, ce pot fi cu salturi succesive fără oprire pe plan (aruncare pură cu saltul de un multiplu al perioadei) şi regimuri combinate de aruncare cu deplasare pe plan, s-au stabilit criterii de existenţă şi stabilitate în legătură cu cifra caracteristică:

$$W_o = \frac{A\ \omega^2}{g} \cdot \frac{\sin \beta}{\cos \alpha} \tag{1}$$

ce reprezintă raportul funcţiilor acceleraţiilor pe o direcţie normală la cadru. În figura 2 zonele simplu haşurate delimitează intervalele de existenţă şi stabilitate (cel puţin în mic) ale regimurilor combinate cu aruncare şi alunecare pe plan, iar zonele dublu haşurate delimitează intervalele de existenţă şi stabilitate ale regimurilor cu aruncare continuă.

Condiţiile de existenţă şi stabilitate se scriu deci, pentru $R = 0$ (fig. 2):

$$\begin{aligned} W'op < Wo < Wop \\ Wop < Wo < W''op \end{aligned} \tag{2}$$

$p = 1, 2, \ldots$ multiplul perioadei oscilaţiilor

iar pentru $0 < R \leqslant 1$

$$Wop\,(R) < Wo < W''op\,(R) \tag{3}$$

De exemplu, pentru $p = 1$ se efectuează un singur salt al granulei pe durata unei singure oscilaţii, pentru $p = 2$, un singur salt pe durata a două oscilaţii. Valorile limită din inegalităţile (2) şi (3) s-au calculat de către B l e h m a n n şi D j a n e l i d z e [1]. Cele cu valorile constante sînt:

$$\begin{aligned} Wop &= \sqrt{\pi p^2 + 1} \\ W''op &= \sqrt{\pi p^2 + 4} \end{aligned} \tag{4}$$

$p = 1, 2, \ldots$

$$Wop\,(R) = \pi p \cdot \frac{1 - R}{1 + R}$$

$$W''op\,(R) = \frac{\sqrt{\pi^2 p^2 (1 - R^2)(1 + R)^2 + 4 (1 + R^2)^2}}{(1 + R)^2} \tag{5}$$

$p = 1, 2, \ldots$

Trebuie arătat că aceste condiţii obţinute pentru granula individuală nu ţin seama de rezistenţa aerului şi nu pot fi folosite nici măcar orientativ pentru granule sub o anumită dimensiune [2] sau pentru un strat suficient de gros de material cu slabă gazopermeabilitate. Pe de altă parte, condiţiile (2) şi (3) sînt valabile numai „în medie" ca cele mai probabile.

Cu toate acestea, regimul de mişcare se poate aprecia indirect prin intermediul cifrei caracteristice atît pentru vibrotransport, cît şi pentru vibroseparare. Aşa cum se arată în literatură [1, 2] formulele obţinute sînt valabile pentru o clasă largă de granule suficient de mari, astfel încît rezistenţa aerului să nu aibă o influenţă hotărîtoare, iar stratul să nu depăşească cu 20—30 ori dimensiunea medie a granulelor. De asemenea, parametrii vibraţiei trebuie să fie cuprinşi între limitele:

$$g \leqslant a_{\max} \leqslant 10\ g \tag{6}$$

$$200\ \text{rot./min} \leqslant n = \frac{30\ \omega}{\pi} \leqslant 3600\ \text{rot./min.}$$

Regimul de mişcare utilizat curent pentru vibroseparare este regimul cu un salt al granulelor de material de-a lungul fiecărei perioade de oscilaţie.

Considerînd valoarea medie între limitele inegalităţii (3):

$$W_0^{**} = \frac{Wop(R) + W''op(R)}{2} \tag{7}$$

Ţinînd seama de rotaţiile (5), rezultă:

$$W_0^{**} = \frac{A\ \omega^2}{g} \cdot \frac{\sin \beta}{\cos \alpha} =$$

$$= \frac{\pi P}{2} \left[\frac{1 - R}{1 + R} + \sqrt{\frac{1 - R}{1 + R} + \frac{4 (1 + R^2)^2}{(1 + R)\, 4 \pi^2 p^2}} \right] \tag{8}$$

$(p = 1, 2, \ldots)$

O formulă aproximativă a vitezei medii generale pentru toate regimurile obţinute cu aruncare este:

$$V = \frac{\pi g\, p'\,(Wo,\ R)}{\omega} \left[\frac{1 - R}{1 + R} \operatorname{ctg} \beta \cos \alpha - \frac{2 - \lambda}{\lambda} \sin \alpha \right] \tag{9}$$

$o < \lambda \leqslant 1$ — coeficient de frecare instantaneu la ciocnire;

$p'\ (Wo,\ R)$ — funcţie dată, definită pe anumite intervale.

Formulele deduse pentru maşini cu mişcare oscilatorie rectilinie a organului de lucru se pot particulariza cu uşurinţă pentru cazurile mişcării circulare şi eliptice.

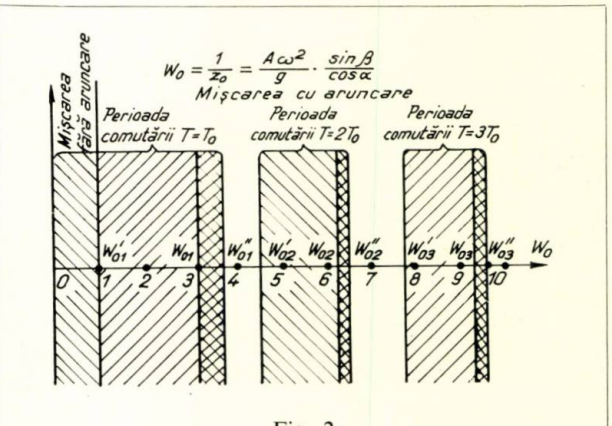


Fig. 2

Tabela 1

Multiplicatorul p	Coeficient de restituire R						
	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
1	3,47	3,14	2,93	2,72	2,51	2,34	2,17
2	6,45	5,97	5,52	5,12	4,78	4,41	4,08
3	9,51	8,85	8,20	7,60	7,00	6,55	6,06

Cifra caracteristică în componenţa căreia intră parametrii dinamici şi constructivi ai maşinii se poate alege orientativ după formula (8), după care se poate corecta în limitele regimului de mişcare stabil ales sau după date experimentale atunci cînd formula (8) nu este aplicabilă. Corecţia se va efectua cînd cifra calculată cu ajutorul formulei (8) nu se încadrează între limitele regimului de mişcare stabil ales dat fiind faptul că în unele cazuri efectul parametrilor de care nu s-a ţinut seama poate fi predominant.

Cîteva valori ale cifrei caracteristice W_0^{**}, calculate după formula (8), sînt date în tabela 1.

2. Alegerea parametrilor ce intră în componenţa cifrei caracteristice

O dată cu creşterea pulsaţiei excitatoare, viteza medie de deplasare a materialului scade (conform formulei vitezei medii (9), în schimb acceleraţia maselor în mişcare creşte. Pulsaţia excitatoare se alege în legătură cu condiţiile constructive ce depind de regimul dinamic de lucru. Astfel, la o frecvenţă joasă este dificilă vibroizolarea maşinii, iar pentru aceeaşi valoare a acceleraţiei se măreşte brusc amplitudinea organului de lucru, creşte gabaritul transmisiei, iar în cazul maşinilor inerţiale creşte amplitudinea oscilaţiilor la trecerea prin rezonanţă. Pentru acest din urmă caz, adică pentru regimul dinamic de funcţionare în zona supracritică, s-a arătat că alegerea pulsaţiei se face în legătură cu variaţia relativă a coeficientului dinamic, în funcţie de raportul dintre pulsaţia excitatoare şi pulsaţia proprie a elementelor elastice [5, 6]. S-a stabilit că raportul pulsaţiilor se va alege între $4 \div 7$, iar pentru sitele rapide între $8 \div 12$. Stabilirea exactă a valorii se va face în funcţie de datele particulare ale fiecărui caz în parte. Alegerea acestui parametru pentru sitele rezonatoare şi cele neliniare ce tind să ocupe un loc din ce în ce mai important se face după alte criterii.

Dacă se alege o cifră caracteristică, atunci fiecărui unghi β îi va corespunde o valoare a amplitudinii acceleraţiei $A\omega^2$. S-a introdus astfel o legătură între aceste două elemente. Alegerea unghiului β şi a amplitudinii acceleraţiei se va face în legătură cu obţinerea unor indici de calitate şi productivitate cît mai înalţi.

Urmărind consecinţele variaţiei unghiului β, se constată că, o dată cu creşterea unghiului β, atît amplitudinea acceleraţiei, cît şi viteza medie a materialului vor scădea. Micşorarea termenului $A\omega^2$ poate fi considerată ca un rezultat pozitiv, deoarece atunci se micşorează sarcina dinamică asupra elementelor constructive, iar la păstrarea constantă a sarcinii dinamice se poate mări lăţimea sitei, deci şi productivitatea ei. Micşorarea vitezei poate fi considerată, pe de o parte, un fenomen negativ, datorită scăderii productivităţii globale, iar pe de altă parte, un fenomen pozitiv, deoarece favorizează o cernere mai completă. La micşorarea unghiului β, creşte atît amplitudinea acceleraţiei, cît şi viteza medie a materialului. La limită, teoretic, viteza va creşte la infinit, simultan cu creşterea infinită a acceleraţiei. Totodată, cu creşterea unghiului β, dacă micşorarea amplitudinii acceleraţiei nu este prea accentuată, lungimea saltului de material scade, pe cînd înălţimea lui creşte. Acest efect poate fi considerat pozitiv, deoarece în această situaţie probabilitatea de dispersie a materialului în zbor este mai mare, segregaţia este mai bună şi cantitatea de material capabilă să treacă prin ochiuri, aflată pe întreaga lungime a sitei, notată în [8] cu G_{st}, este mai mică.

Un unghi β optim trebuie să asigure un echilibru constructiv şi funcţional al parametrilor şi al performanţelor maşinii. Va trebui să se obţină viteza maximă a materialului pînă la care se obţine o separare de un indice calitativ dat, adică să se obţină o productivitate maximă atît din punctul de vedere al debitului de alimentare, cît şi al debitului cernut, dar fără a fi sub indicele de calitate prescris. La acestea, trebuie adăugată asigurarea unei încărcări convenabile a elementelor constructive ce suportă sarcinile dinamice, la dimensiunile prescrise ale suprafeţei de cernere.

3. Criterii de optimizare

Se propune următorul mod de determinare a unghiului β. Se presupune că valorii $\beta = \beta_1$ îi corespund valorile $V = V_1$ şi $A\omega^2 = (A\omega^2)_1$. La o creştere elementară a unghiului β, lui $\beta_2 = \beta_1 + \Delta\beta$ îi vor corespunde variaţiile elementare ale parametrilor, adică $V_2 = V_1 + \Delta V$; $(A\omega^2)_2 = (A\omega^2)_1 + \Delta(A\omega^2)$. Se consideră modificarea unghiului β, astfel încît $\beta_1 \to \beta_2$, cînd $\beta_1 > \beta_2$. Această micşorare a unghiului β se consideră oportună, referindu-se la variaţia primilor doi parametri, dacă variaţia relativă a vitezei medii $\Delta V/V$, adică factorul favorabil va depăşi de cel puţin q^* ori variaţia relativă a amplitudinii acceleraţiei $\Delta(A\omega^2)/A\omega^2$, adică factorul nefavorabil. Analog, se convine că modificarea unghiului β_1 încît $\beta_1 \to \beta_2$, cînd $\beta_1 < \beta_2$ este oportună, cînd mişcarea relativă a vitezei este mai mică cu q^* ori decît micşorarea relativă a amplitudinii acceleraţiei. Acest lucru se exprimă prin inegalitatea:

$$N = \lim_{\Delta\beta \to 0} \left[\frac{\dfrac{\Delta V}{V}}{\dfrac{\Delta(A\omega^2)}{A\omega^2}} \right] = \frac{A\omega^2}{V} \lim_{\Delta\beta \to 0} \left[\frac{\dfrac{\Delta V}{\Delta\beta}}{\dfrac{A(A\omega^2)}{\Delta\beta}} \right] > q^* \qquad (10)$$

Cu alte cuvinte, la îndeplinirea inegalităţii de mai sus se consideră că este oportună micşorarea lui β ce duce la creşterea lui v cu de q^* ori mai mult decît creşterea lui Aw^2, iar la îndeplinirea inegalităţii inverse se consideră oportună mărirea unghiului β ce duce la micşorarea lui v mai puţin de q^* ori micşorarea lui $A\omega^2$.

La îndeplinirea egalităţii:

$$N = \frac{A\omega^2}{V} \cdot \frac{\dfrac{dv}{d\beta}}{\dfrac{d(A\omega^2)}{d\beta}} = q^* \qquad (11)$$

se va găsi valoarea optimală β^* a lui β, în sensul variației parametrilor $A\omega^2$ și v. Coeficientul N definit prin relația (11) reprezintă, în același timp, limita raportului dintre variația relativă a debitului materialului pe suprafața sitei (proporțional cu viteza) și variația relativă a caracteristicii încărcării elementelor de construcție, în dependență de mărimea suprafeței de cernere [8].

Expresia cantității de material existentă de-a lungul întregii site, capabilă să treacă prin ochiurile sitei [8], este:

$$G = \alpha_0 \sum_{j=1}^{n} \frac{\alpha_j}{x_j}(1 - \varphi_{jl} Ln\varphi_{jl}) + \\ + \sum_{j=1}^{n}\sum_{i=1}^{n} \frac{\alpha_i \alpha_j}{x_i + x_j} + \sum_{L=i}^{n} \alpha_j l\varphi_{jl} \tag{12}$$

Un raționament analog referitor la parametrii v și G_{st} la inegalitatea:

$$M = \lim_{\Delta\beta \to 0} \left[\frac{\dfrac{\Delta V}{V}}{\dfrac{\Delta G_{st}}{G_{st}}} \right] = \frac{Gst}{V} \lim_{\Delta\beta \to 0} \left[\frac{\dfrac{\Delta V}{\Delta\beta}}{\dfrac{\Delta G_{st}}{\Delta\beta}} \right] > q^{**} \tag{13}$$

Valoarea optimă β^{**} în acest sens va rezulta din egalitatea:

$$M = \frac{G_{st}}{V} \cdot \frac{\dfrac{dV}{d\beta}}{\dfrac{dG_{st}}{d\beta}} = q^{**} \tag{14}$$

Coeficientul M, astfel definit, reprezintă și limita raportului dintre variația relativă a debitului materialului pe sită și debitul materialului ce trece prin sită.

În sfîrșit, se poate defini în aceeași manieră inegalitatea:

$$P = \lim_{\Delta\beta \to 0} \left[\frac{\dfrac{\Delta G_{st}}{G_{st}}}{\dfrac{\Delta (A\omega^2)}{A\omega^2}} \right] = \frac{A\omega^2}{G_{st}} \lim_{\Delta\beta \to 0} \left[\frac{\dfrac{\Delta G_{st}}{\Delta\beta}}{\dfrac{\Delta (A\omega^2)}{\Delta\beta}} \right] > q^{***} \tag{15}$$

Valoarea optimă β^{***}, în raport cu variațiile parametrilor $A\omega^2$ și G_{st}, rezultă din:

$$P = \frac{A\omega^2}{G_{st}} \cdot \frac{\dfrac{dG_{st}}{d\beta}}{\dfrac{d(A\omega^2)}{d\beta}} = q^{***} \tag{16}$$

Coeficientul P este limita raportului dintre variația relativă a debitului materialului ce trece prin sită și variația relativă a încărcării elementelor de construcții, respectiv a variației debitului prin mărirea dimensiunii suprafeței de cernere.

Valoarea optimă a unghiului β va fi acea valoare pentru care se obțin cele mai avantajoase valori ale parametrilor V, $A\omega^2$, G_{st}. Acest lucru înseamnă că cele trei valori B^*, B^{**}, B^{***} vor trebui să fie egale între ele. În realitate, ele nu vor fi egale. Din acest motiv, se determină criteriul de bază din cele trei enunțate mai sus, în funcție de condițiile de funcționare și exploatare, după care se determină unghiul β optim corespunzător.

Se calculează și celelalte două unghiuri β optime, pentru care se determină cîte un domeniu de variație în care valorile parametrilor se mențin într-o apropiere acceptabilă de cele corespunzătoare unghiurilor β optim. În acest caz, valoarea optimă β va fi cea calculată din condiția criteriului de bază, dar cu respectarea limitelor impuse de domeniile celorlalte două valori.

Cînd nu este posibilă apropierea acestor trei valori din cauză că anumite condiții restrictive nu permit modificarea unor parametri de bază, mașina nu va funcționa optim dintr-un anumit punct de vedere sau va trebui găsită o altă cale de optimizare.

De exemplu, criteriul ce interesează din punct de vedere tehnologic este cel definit de coeficientul M. Cu alte cuvinte, se dorește obținerea unei cerneri în care să se găsească un debit maxim și să se obțină, în același timp, calitatea dorită. Dacă crește prea mult viteza materialului pe sită, atunci G_{st}, cantitatea de material de cernut rămasă pe sită crește și ea, iar odată cu ea și φ_e; deci, calitatea cernerii scade. Dacă dimpotrivă, viteza materialului scade din ce în ce mai mult, G_{st} rămîne staționară sau scade, φ_l rămînînd același, deci debitul scade la aceeași calitate a cernerii. Rezultă că trebuie calculat unghiul β optim corespunzător coeficientului M.

Criteriul dinamic și cel al productivității în legătură cu dimensiunile și greutatea organului de lucru mobil, ambele legate de factorul dinamic $A\omega^2$, se adaugă drept condiții suplimentare la determinarea unghiului β.

Calculul unghiului β optim pentru vibrotransportoare se face, evident, numai cu ajutorul relației (11).

Problema esențială pusă de acest procedeu este determinarea valorilor particulare q^*, q^{**} și q^{***} ale coeficienților N, M, P. Aceste determinări trebuie făcute experimental pentru fiecare sită vibratoare în parte, în urma evaluării rapoartelor variațiilor relative în cazuri extreme și medii.

Cu rezultatele obținute pînă aici nu există posibilitatea scrierii relațiilor din care să se poată explica unghiurile în cele trei cazuri. Valoarea coeficientului N se poate determina considerînd expresia lui $W_0 = W_0^{**}$ din care, după ce se explicitează $A\omega^2$ se calculează $d(A\omega^2)/d\beta$. Diferențiind apoi în raport cu β expresia vitezei medii (9), și înlocuind în (11) rezultă în final:

$$N = 2 \frac{1 - R}{1 + R} \cdot \frac{1}{\sin 2\beta \left(\dfrac{1 - R}{1 + R} \operatorname{ctg} \beta - \dfrac{2 - \lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \alpha \right)} = q^* \tag{17}$$

relația de calcul a unghiului optimal β^*.

În cazul particular al organului de lucru orizontal $\alpha = 0$ expresia devine:

$$\cos \beta = \frac{1}{\sqrt{q^*}}. \tag{18}$$

Dacă, în loc de valoarea medie Wo^{**} se utilizează valorile-limită $Wo = Wop(R)$ și $Wo = W''op\ (R)$, se obține un domeniu în care unghiul poate să varieze fără a se modifica caracterul regimului.

Expresii de acest fel pentru coeficienții M și N se pot obține numai după determinarea variației funcției G_{st}, în raport cu unghiul β, ceea ce se poate realiza în urma unui șir de experiențe, după care funcția se aproximează printr-o formă analitică convenabilă.

În încheierea prezentării acestui procedeu, se impun cîteva observații. N-a fost introdus explicit, în datele problemei, grosimea stratului de material. Asupra lui se poate acționa indirect prin variația dimensiunilor suprafeței de cernere, prin intermediul factorului dinamic.

La sitele cu mișcarea circulară a cadrului mobil, unghiul β este constant. Teoretic, $\beta = \frac{\pi}{2}$, practic β este puțin mai mic decît $\frac{\pi}{2}$. Urmînd aceeași cale, se va putea alege unghiul de înclinare optim al sitei α^*.

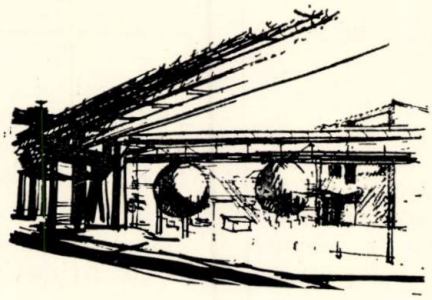
Dacă se ajunge la unghiul optim β, pentru care valorile unor parametri cresc sau scad inadmisibil sau sînt incompatibili cu tipul de utilaje ales, unghiul β nu se va mai determina din considerente optime.

Notații

A — amplitudinea vibrațiilor organului de lucru;
ω — pulsația vibrațiilor organului de lucru;
α — unghiul de înclinație al cadrului sitei;
β — unghiul de incidență a vibrațiilor față de cadru;
$F = \pm fN$ — fața de frecare;
f — coeficientul de frecare dinamică;
P — forța de greutate a unei granule;
I — forța de inerție;
Wo — cifra caracteristică;
Wop, $W'op$, $W''op$, $Wop(R)$, $W''op(R)$ — valori limită ale cifrei caracteristice;
R — coeficientul de restituire dintre granulă și organul de lucru;
p — multiplul perioadei oscilațiilor pe durata unui singur salt al granulei;
λ — coeficient de frecare instantaneu la ciocnire;
V — viteza medie a stratului de material pe organul de lucru;
α_o — cantitatea de granule ce nu poate trece prin ochiurile sitei (reziduul), conținută într-un volum unitar al materialului de alimentare;
α_j — cantitatea de granule din clasa J conținută într-un volum unitar al materialului de alimentare;
x_j — factorul de cernere corespunzător clasei J;
n — numărul claselor de granulație;
l — lungimea organului de lucru;
φ_{jl} — valoarea funcției de separare φ_j corespunzătoare clasei j în punctul de deversare;
G_{st} — cantitatea de materie aflată pe sită, capabilă să treacă prin ochiurile sitei.

Bibliografie

1. Blehmann, I., Djanelidze, Iu. Vibraționnoe Peremeșcenie Iz. Nauka Moskva, 1965.
2. Dallavalle, I. M. Micrometrtics — The Technology of Fine Particles New York, 1947.
3. Dietrich, I., Indicele principal al sitelor mecanice, Przegland Mechaniczny, 1954, nr. 12 I.D.T., 1956.
4. Langton, Baldwin, The Continous Separation of Solid Particles by Flat Deck Screens, Trans. Institut Chem. Engrs., 1963 (255—263).
5. Munteanu Marius, Dimensionarea arcurilor elicoidale la sitele vibratoare cu volant de inerție — Construcția de mașini **17**, 1965, nr. 3.
6. Munteanu Marius, Unele probleme ale dinamicii sitelor vibratoare monomasice acționate prin volant cu excentric. Construcția de mașini **21**, 1969, nr. 1.
7. Munteanu Marius, Influența vibrațiilor pînzei sitei asupra productivității sitelor vibratoare, Construcția de mașini **21**, 1969, nr. 11.
8. Munteanu Marius, Contribuții în problema separării granulometrice cu ajutorul sitelor vibratoare. Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1971.
9. Munteanu Marius, Un model matematic al separării granulometrice pe sitele vibratoare. Studii și cercetări de mecanică aplicată T **XXXI**, 1972, nr. 4.
10. Troițkii, V. A., Variaționnîe zadacii optimizații proțessov upravleniia dlia uravnenii s razrîvnîmi pravîmi ciastiami, Prikladania matematika i mehanika, 1962, T **XXVI**, nr. 2.
11. Troițkii, V. A., Variaționnîe zadacii optimizații proțesov upravleniia v sistemah s organicennîmi koordinat, Prikladania matematika i mehanika, 1962, T **XXVI** nr. 3.
12. Troițkii, V. A., Variaționnîe zadacii optimizații proțessov upravleniia c funcționalami, zavaciașcimi ot promejutocinnîh znacenii koordinat, Prikladania matematika i mehanika, 1962, T **XXVI**, nr. 6.
13. Toițkii, V. A., Ob optimizații proțessov vibrotransportirovski, Prikladaania matematika i mehanika, 1963, T **XXVII**, nr. 6.
14. Wessel, I., Grundlagen des Siebens und Sichtens (II) Das Siebklassieren, Aufbereitungs-Technik, 1967, H 4.



V. Gh. Vodă

Asupra preciziei măsurătorilor în unele probleme de chimie

Se ştie că în cele mai multe cazuri, măsurătorile efectuate în analizele chimice urmează o repartiţie statistică de tipul $N(\mu\ ;\ \sigma^2)$, adică o lege normală de medie μ şi dispersie σ^2.

O serie de aspecte legate de interpretarea statistico-matematică a măsurătorilor obţinute în diferite analize chimice au fost studiate pe larg în lucrările de specialitate [13, 14, 15, 16].

De altfel, în literatura de specialitate există monografii şi tratate dedicate în mod special problemelor de statistică matematică, cu aplicaţii directe în chimie [9, 10, 11, 12].

Una dintre problemele care-i interesează direct pe practicienii chimişti este aceea a preciziei măsurătorilor.

Din punct de vedere teoretic, precizia măsurătorilor este dată de abaterea standard σ, [1, 2].

Experimentatorul are la dispoziţie o serie de estimatori pentru abaterea standard teoretică σ, dintre care cei mai larg folosiţi sînt deduşi direct din diferite estimaţii pentru dispersia teoretică σ^2.

În toate aceste estimaţii, indiferent de coeficientul asociat, apar expresiile:

a) $\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\mu)^2}$ — cînd media populaţiei este cunoscută,

b) $\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}$ — cînd media populaţiei este necunoscută,

dar este estimată prin media măsurătorilor.

Nu în toate cazurile aceste expresii sînt uşor de calculat. În cazurile în care datele eşantionului de probă sînt evaluate cu multe zecimale, calculul se îngreuiază şi mai mult, ţinînd seama, mai ales, de faptul că în practică nu se dispune întotdeauna de calculator pentru evaluarea expresiilor a şi b.

Datorită acestui fapt, s-a căutat să se găsească estimaţii ale abaterii standard σ prin *forme liniare* ale datelor de selecţie, care, în mod natural, uşurează în mod considerabil calculele.

Cea mai cunoscută estimaţie liniară a lui σ este aceea bazată pe amplitudine:

$$\hat{\sigma} = \frac{w_{(1)}}{d_n} \qquad (1)$$

unde $w_{(1)} = x_{(n)} - x_{(1)}$ (aici $x_{(1)} < x_{(2)} < \cdots < x_{(n)}$ sînt măsurătorile individuale ordonate crescător, iar d_n este un coeficient ce depinde de volumul selecţiei n).

Acest estimator, deşi are o îndelungată carieră în diferite domenii aplicative ale statisticii matematice, nu este întotdeauna indicat, deoarece s-a constatat că odată cu creşterea volumului selecţiei, eficienţa sa ca estimator al lui σ scade considerabil (vezi P r e s c o t t, 1971).

S-au încercat diferiţi „înlocuitori" ai amplitudinii, printre care aşa-numitele „pseudo-amplitudini", adică expresiile:

$$w_{(i)} = x_{(n-i+1)} - x_{(i)}\,. \qquad (2)$$

Se observă că pentru $i = 1$ se obţine chiar amplitudinea:

$$w_{(i)} = x_{(n)} - x_{(1)}\,.$$

Astfel, statisticianul M o s t e l l e r (1946) propune estimaţii ale lui σ, de forma:

$$\hat{\sigma}_{w_{(i)}} = \frac{w_{(i)}}{E(w_{(i)})}\ i \neq 1 \qquad (3)$$

unde $[E(w_{(i)})]^{-1}$ sînt date în tabela 1 extrasă din lucrarea lui Z í t e k (1954).

Tabela 1

COEFICIENŢII $1/E(w_{(i)})$ PENTRU $i = 2(1)7$, $n = 4(1)15$

N	$1/E(w_{(2)})$	$1/E(w_{(3)})$	$1/E(w_{(4)})$	$1/E(w_{(5)})$	$1/E(w_{(6)})$	$1/E(w_{(7)})$
4	1,60					
5	1,00					
6	0,78	2,50				
7	0,66	1,40				
8	0,59	1,10	3,30			
9	0,54	0,88	1,90			
0	0,50	0,76	1,30	4,20		
1	0,47	0,68	1,10	2,30		
2	0,45	0,63	0,93	1,60	5,00	
3	0,43	0,59	0,83	1,30	2,60	
4	0,41	0,56	0,76	1,10	1,90	5,50
5	0,40	0,53	0,70	0,96	1,50	2,90

Totuşi, şi aceşti estimatori sînt eficienţi, numai pentru selecţii mici. Este adevărat că eliminarea din joc a amplitudinii evită eventualele măsurători suspecte („variaţiile extreme").

Exemplu de calcul: D. C e a u ş e s c u [4] consideră o metodă analitică cantitativă de limită pentru reacţii de precipitare sau de culoare.

Se iau ca exemplu de calcul datele de selecție înscrise în dreptul rubricii SO_4^{2-} (mg) și anume:

Tabela 2

MĂSURĂTORI INDIVIDUALE (ORDONATE CRESCĂTOR)

i	1	2	3	4	5
$x_{(i)}$	0,048	0,054	0,060	0,066	0,072

Se calculează cu formula (1):

$$\hat{\sigma} = \frac{x_{(5)} - x_{(1)}}{d_5} = \frac{0{,}072-0{,}048}{2{,}326} = \frac{0{,}034}{2{,}326} \cong 0{,}014 \qquad (4)$$

unde d_5 este extras din tabelele statistice B o l ș e v-S m i r n o v (1965).

Pentru ușurința calculelor, în tabela 2 sînt date valorile lui $1/d_n$, în funcție de $n = 2{,}3 \cdots 15$.

Tabela 3

VALORILE $1/dn$ PENTRU $n = 2{,}3 \ldots 15$

n	$1/d_n$	n	$1/d_n$
2	0,882	9	0,337
3	0,591	10	0,325
4	0,486	11	0,315
5	0,430	12	0,307
6	0,395	13	0,230
7	0,370	14	0,294
8	0,351	15	0,288

Pe de altă parte:

$$\hat{\sigma}_{w(2)} = \frac{x_{(n-1)} - x_{(2)}}{E(w_{(2)})} = \frac{0{,}066-0{,}054}{1{,}00} = 0{,}012 \qquad (5)$$

Este interesant de comparat acești doi estimatori cu:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2} \qquad (6)$$

Se calculează: $\bar{x} = 0{,}060$ pentru calculul lui s (tabela 3).

Tabela 4

CALCULUL ESTIMAȚIEI s

i	$x_{(i)}$	$x_{(i)}-\bar{x}$	$(x_{(i)}-\bar{x})^2$
1	0,048	—0,012	0,00014
2	0,054	—0,006	0,00004
3	0,060	0,000	0,00000
4	0,066	0,006	0,00004
5	0,072	0,012	0,00014
Σ	0,300	—	0,00036

Se obține, deci:

$$s = \sqrt{\frac{1}{4} \cdot 0{,}00036} \cong 0{,}010 \qquad (7)$$

Așadar, se observă că $\hat{\sigma}_{w(2)}$ este mai aproape de valoarea s decît $\hat{\sigma}$.

Desigur, nu întotdeauna se vor prefera estimatorii de forma (1) sau (3) pentru a ușura calculele.

Aceste „statistici ineficiente" — cum le-a numit M o s t e l l e r sînt indicate atunci cînd trebuie să afle rapid o informație asupra împrăștierii datelor.

În cazul în care experimentul are un cost ridicat, (datorită reacțiilor, instalațiilor folosite etc.) este necesar ca informația statistică obținută din date să fie cît mai completă.

Aceasta implică, în mod necesar, utilizarea — dacă este posibil — a unor estimații eficiente (pentru estimarea parametrilor) și a celor mai puternice teste (pentru verificarea unor ipoteze statistice asupra parametrilor).

În ceea ce privește cazul în speță — estimarea abaterii standard — trebuie să se facă observația că, spre deosebire de estimata clasică s, majoritatea estimatorilor liniari ai lui σ necesită tabele auxiliare pentru diferiți coeficienți, ceea ce le limitează de multe ori aria de aplicare.

Recent, F. D o w n t o n (1966) a reușit să deducă un estimator al abaterii standard de forma:

$$\hat{\sigma}_D = \frac{2\sqrt{\pi}}{n(n-1)} \sum_{i=1}^{n} \left[i - \frac{1}{2}(n+1) \right] x_{(i)} \qquad (8)$$

care se bucură de proprietăți remarcabile, și anume:

— este deplasat, adică:

$$E(\hat{\sigma}_D) = \sigma \text{ și } \lim \mathrm{Var}(\hat{\sigma}_D) = 0;$$

— are o eficiență foarte ridicată, chiar și pentru selecții mici;

— nu necesită tabele auxiliare.

Aceste caracteristici recomandă estimatorul lui Downton tuturor practicienilor din diferite domenii. Se mai remarcă faptul că R. B. D'A g o s t i n o (1971) a folosit estimatorul lui Downton pentru construirea unui test de verificare a normalității pentru selecții de volum $n \geqslant 50$, ceea ce constituie un motiv în plus pentru utilizarea sa în aplicații.

Se face observația că estimatorul lui Downton se mai poate scrie:

$$\hat{\sigma}_D = \frac{3{,}54491}{n(n-1)} \left[\sum_{i=1}^{n} i \cdot x_{(i)} - \frac{1}{2}(n+1) \sum_{i=1}^{n} x_{(i)} \right] =$$

$$= \frac{3{,}54491}{n(n-1)} \left[\sum_{i=1}^{n} i \cdot x_{(i)} - \frac{1}{2} n(n+1)\bar{x} \right] \qquad (9)$$

deci, în forma de mai sus, calculul său se reduce la evaluarea sumei $\sum_{i=1}^{n} i \cdot x_{(i)}$, împreună cu media de selecție.

Pentru uşurinţa calculelor, se poate studia tabela 4.

Tabela 5

CALCULUL EXPRESIEI $\Sigma i \cdot x_{(i)}$

i	$x_{(i)}$	$i \cdot x_{(i)}$
1	0,048	0,048
2	0,054	0,108
3	0,060	0,180
4	0,066	0,264
5	0,072	0,360
Σ	0,300	0,960

Se obţine, aşadar:

$$\bar{x} = 0{,}060, \sum_{i=1}^{n} i \cdot x_{(i)} = 0{,}960$$

În acest caz, deci:

$$\hat{\sigma}_D = \frac{3{,}54491}{20} [0{,}960 - 15 \times 0{,}060] =$$

$$= 0{,}1772 \ (0{,}960 - 0{,}900) = 0{,}0106.$$

Se observă deci, precizia ridicată a estimatorului Downton.

Bibliografie

1. Ciucu, Gh., Craiu, V., Teoria estimaţiei şi verificarea ipotezelor statistice. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1968.
2. Ciucu, Gh., Craiu, V., Introducere în teoria probabilităţilor şi statistica matematică. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.
3. Downton, F. „Biometrika" **53**, 1966, p. 129.
4. Ceauşescu, D. (extras), Analytische quantitative grenzmethode für fällungs-oder farbreacktionen.
5. Mosteller, F., „Anals of Math. Statist", **17**, 1946, p. 377.
6. Zitek, F., „Zastosowania Matematyka" **I**, nr. 4, 1954, p. 342.
7. D'Agostino, R. B., „Biometrika" **58**, nr. 2, 1971, p. 341.
8. Bolşev, L. N. şi Smironov, N. V., Tablişî matematicieskoi Statistiki. Moskva, 1965.
9. Browlee, K. A., Industrial experimentation, 2nd ed. Chemical Publishing Co., Brooklyn, 1948.
10. Cowden, D. J., Statistical methods in quality control. Englewood Cliff, N. J. Prentice-Hall, 1957.
11. Bennett, C. şi Franklin, N. L. Statistical Analysis in chemistry and chemical industry. J. Wiley, New York, 1954.
12. Youden, W. J., Statistical methods for chemistry. John Wiley, New York, 1951.
13. Iliescu, D. V. şi Vodă, V. Gh., Rev. Chimie, **23**, nr. 8, 1972, p. 491.
14. Vodă, V. Gh., Rev. Chimie, **23**, nr. 4, 1972, p. 226.
15. Vodă, V. Gh., Rev. Chimie, **23**, nr. 6, 1972, p. 375.
16. Vodă, V. Gh., Rev. Chimie, **23**, nr. 5, 1972, p. 299.

◇ ◇ ◇

✦ ✦ ✦ Recenzie ✦ ✦ ✦

C.L. HAMILTON: **Chemistry in the Environment**. (Chimia în mediul înconjurător). Readings from Scientific American) W.H. Freeman and Company, San Francisco 1973, 316 p.

Volumul cuprinde 37 de articole grupate în cinci capitole în care sînt tratate posibilităţile moderne de satisfacere a nevoilor materiale mereu crescînde ale omului, concomitent cu efectele negative legate de progresul tehnic.

Capitolul I. „Bazele vieţii" se referă la probleme legate de ciclurile elementelor esenţiale vieţii: oxigen, azot, carbon şi apă, în special sînt corelate fenomenele fizice şi biochimice care participă la realizarea acestor cicluri, contribuind la diferenţierea repartiţiei procentuale a acestor elemente între regnul mineral, pe de o parte, şi regnurile vegetal şi animal, pe de altă parte.

Capitolul II. „Impactul cu pămîntul care ne hrăneşte" se referă la circuitul în biosferă a energiei solare, în care fotosinteza reprezintă etapa cheie în producerea hranei populaţiei. Creşterea explozivă a acesteia a impus utilizarea de mijloace artificiale (fertilizanţi, pesticide, feromoni etc.) pentru mărirea producţiei de alimente. Impactul (efectul negativ) rezultat în urma folosirii pesticidelor şi fertilizanţilor este discutat pe larg, prezentîndu-se, de asemenea, posibilitatea combaterii dăunătorilor pe cale biologică de exemplu, prin feromoni.

Capitolul III, „Energia în societatea noastră" se ocupă cu sursele naturale de energie şi posibilităţile lor de utilizare cu maximum de randament pentru societatea industrială modernă, de multe ori numai societate de consum. O atenţie deosebită este acordată poluării mediului ambiant de către unităţile care transformă materia primă energetică — cărbune, petrol substanţe radioactive în diverse forme de energie.

Capitolul IV. „Implicaţiile folosirii energiei" prezintă reacţiile chimice din timpul arderii, circuitul produselor rezultate, efectele lor nocive asupra mediului şi omului, ca şi modalităţile (fizico-chimice şi radioactive) de control a poluării atmosferei.

Capitolul V. „Implicaţiile bogăţiei materiale" cuprinde aspectele toxicologice ale utilizării aditivilor alimentari ca şi intoxicaţiile cu beriliu, plumb, mercur, în contextul mediu-om. Se insistă, de asemenea, asupra frecvenţei crescute a radicalilor produşi de energia radioactivă şi a agresivităţii acestora la nivelul sistemelor biologice. Urmează o scurtă trecere în revistă a fenomenului de chelatare care are loc în mecanismele de detoxifiere a unor metale.

Articolele atrăgătoare, atît prin problemele de mare actualitate abordate, cît şi prin informaţia bogată şi prezentare deosebit de sugestiv, interesează, deopotrivă, pe biologi, medici, chimişti, farmacişti şi fizicieni.

MARŢIAN COTRĂU

● ● ●

C. Firoiu şi Olga Iulian

Contribuţii privind obţinerea pe cale galvanică a aliajelor Fe—Cr—Ni

I. Influenţa condiţiilor de lucru asupra compoziţiei aliajelor

Cercetările de laborator efectuate pînă în prezent privind obţinerea pe cale galvanică a aliajelor Fe—Cr—Ni sînt numeroase.

Depunerile obţinute din soluţii de acid cromic (Cr^{6+}) cu adaosuri de sulfat de fier (Fe^{2+}) şi sulfat de nichel s-au dovedit a fi nesatisfăcătoare. Cu excepţia cîtorva lucrări [1, 2], în care s-au realizat aliaje cu conţinut ridicat de nichel — pînă la 40% Ni în toate celelalte cercetări concentraţia nichelului şi fierului este de numai cîteva procente [3—7].

Cel mai mult s-au experimentat electroliţii care conţin săruri cu crom trivalent, deoarece calitatea şi compoziţia straturilor sînt mult mai apropiate de necesităţile practice. Aceşti electroliţi sînt preparaţi, fie din sulfaţii metalelor respective, cărora li se mai adaugă uree [8—10], citrat de sodiu [11—12], complexon [13—19], acid sulfamic [14], fie din clorurile respective [15—18].

În prezenta lucrare, s-a urmărit obţinerea unor straturi de aliaje Fe—Cr—Ni mai aspectuoase, mai groase şi lipsite de fisuri, prin experimentarea unui electrolit cu adaos de complexon tetrasodic.

I. Tehnica experimentală

Experienţele au fost efectuate cu instalaţia prezentată schematic în figura 1 care a permis recircularea continuă a soluţiei în timpul electrolizei.

În calitate de electrozi, s-au folosit plăcuţe din cupru, cu suprafaţa de 1 cm^2, care au fost în prealabil şlefuite, degresate, spălate şi apoi uscate.

Electrolitul experimentat a avut următoarea compoziţie:

Sulfat de crom şi amoniu cu 12 H_2O	350 g/l
Sulfat de nichel cu 7 H_2O	50 g/l
Sulfat feros cu 7 H_2O	30 g/l
Acid boric	30 g/l
Complexon tetrasodic	250 g/l
Sulfat de aluminiu cu 18 H_2O	30 g/l
Glicocol	5 g/l

Pentru a mări capacitatea de tamponare a electrolitului, aşa cum rezultă din diagramă (fig. 2), pe lîngă acid boric şi glicocol, s-a mai adăugat şi sulfat de aluminiu.

Aliajele obţinute au fost cercetate din punct de vedere al compoziţiei şi al randamentului de curent.

Determinarea compoziţiei aliajelor s-a făcut cu ajutorul spectrometrului de fluorescenţă cu raze X, PW 1540, folosind probe cu straturi groase de 4—5 μ.

Randamentul total de curent, η, a fost calculat cu formula:

$$\eta = \frac{M}{I \cdot t \cdot W}$$

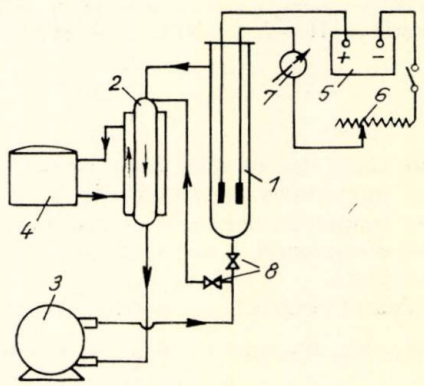


Fig. 1. Schema instalaţiei pentru depunerea aliajelor: *1* — celula de electroliză; *2* — manta de încălzire; *3* — pompă peristaltică; *4* — termostat; *5* — sursă de curent; *6* — reostat; *7* — ampermetru; *8* — robinete.

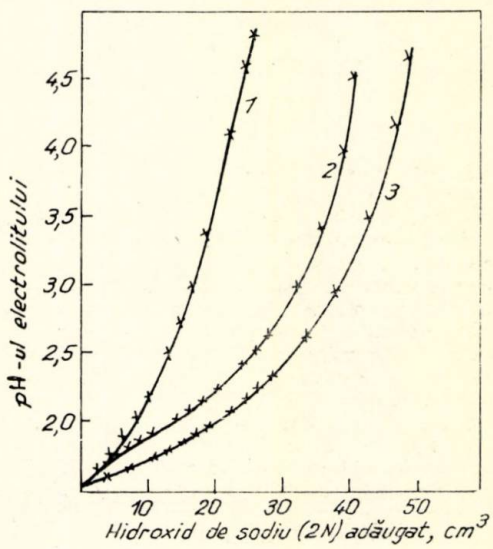


Fig. 2. Influenţa acidului boric, glicocolului şi a sulfatului de aluminiu asupra capacităţii de tamponare a electrolitului: *1* — electrolit numai cu acid boric; *2* — electrolit cu acid boric şi glicocol; *3* — electrolit cu acid boric, glicocol şi sulfat de aluminiu.

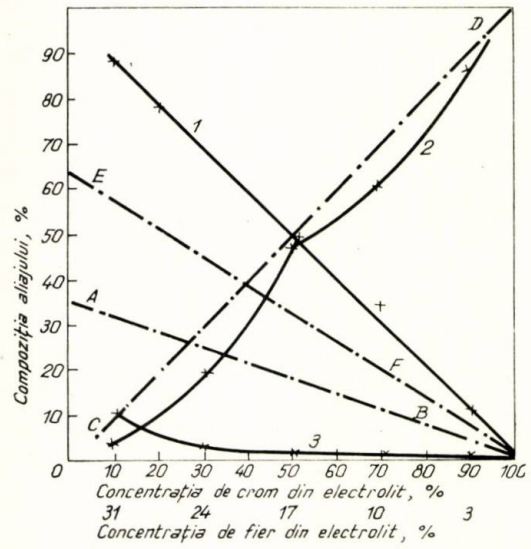


Fig. 3. Variația compoziției aliajelor Fe—Cr—Ni, în funcție de concentrația fierului, cromului și nichelulu în electrolit la $p\mathbf{H} = 2$, $t = 25°C$ și $D_c = 30$ A/dm^2;

în care:

M este cantitatea de aliaj depus, g;
I — intensitatea curentului, A;
t — timpul de depunere al aliajului, h;
W — echivalentul electrochimic al aliajului, g/A.h.

Echivalentul electrochimic s-a calculat cu relația:

$$W = W_{Fe} \cdot W_{Cr} \cdot W_{Ni} \cdot (f_{Fe} \cdot W_{Cr} \cdot W_{Ni} + f_{Cr} \cdot W_{Ni} \cdot W_{Fe} + f_{Ni} \cdot W_{Fe} \cdot W_{Cr})$$

în care:

W_{Fe}, W_{Cr}, W_{Ni} — echivalenții electrochimici ai fierului, cromului și nichelului, g/A.h.
f_{Fe}, f_{Cr}, f_{Ni} — concentrația fierului, cromului și nichelului în aliaj, %.

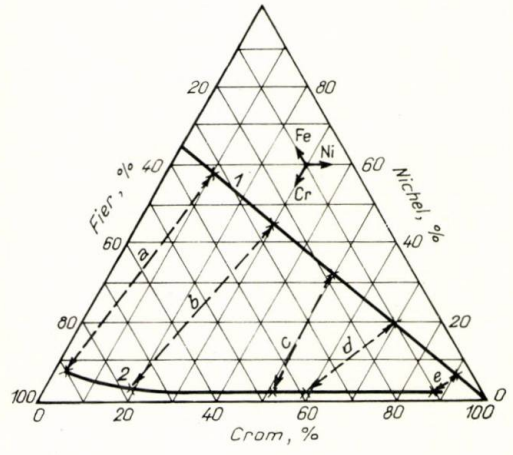


Fig. 4. Variația compoziției aliajelor Fe—Cr—Ni, în funcție de concentrația fierului, cromului și nichelului în coordonate triunghiulare la $p\mathbf{H} = 2$, $t = 25°C$ și $D_c = 30$ A/dm^2.

II. Rezultatele experimentale

1. *Compozițiile aliajelor*

Compozițiile aliajelor au fost cercetate în funcție de următorii factori: concentrația ionilor metalici și a substanței de complexare (complexon tetrasodic) din electrolit, densitatea de curent, temperatura și pH-ul electrolitului.

Concentrația cationilor Fe^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+} din electrolit exercită o puternică influență asupra compoziției aliajelor Fe—Cr—Ni.

În diagrama din figura 3 sînt prezentate rezultatele obținute într-o serie de electroliți în care s-au păstrat constant conținutul total al celor trei metale egal cu 0,911 m și raportul concentrației ionilor de fier față de concentrația ionilor de nichel egal cu 0,55, iar concentrația ionilor de crom a fost variată în intervalul 0—100%.

Liniile punctate AB,CD și EF reprezintă așa-numitele linii de referință ale fierului, cromului și nichelului, pentru care concentrațiile acestor metale în aliaj sînt egale cu concentrațiile lor în electrolit. Curbele *1,2* și *3* reprezintă variația concentrației metalelor din aliaj, în funcție de concentrația acelorași metale în soluție.

Din examinarea diagramei, se observă poziția diferită a curbelor *1,2* și *3* față de liniile de referință corespunzătoare. Curba *1* (pentru fier) se află mult deasupra liniei de referință AB, curba *2* (pentru crom), sub linia de referință CD și curba *3* (pentru nichel), sub linia de referință EF. Cele mai mari variații se constată la fier și cele mai mici la nichel. Astfel, pentru intervalul 3—32% Fe în electrolit, conținutul de fier în aliaj capătă valori între 10—90%, iar pentru intervalul 7—49% Ni în electrolit, conținutul de nichel

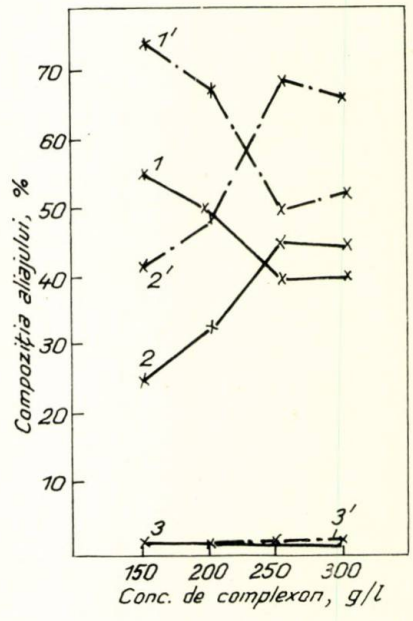


Fig. 5. Variația compoziției aliajelor Fe—Cr—Ni în funcție de concentrația complexonului tetrasodic la temperatura de 25°C și $p\mathbf{H} = 2$:

1 — curba pentru fier la Dc = 20 A/dm²; *1'* — curba pentru fier la Dc = 40 A/dm²; *2* — curba pentru crom la Dc = 20 A/dm²; *2'* — curba pentru crom la Dc = 40 A/dm²; *3* — curba pentru nichel la Dc = 20 A/dm²; *3'* — curba pentru nichel la Dc = 40 A/dm²

Tabela 1

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI COMPLEXONULUI TETRASODIC ASUPRA ASPECTULUI ALIAJELOR Fe—Cr—Ni DEPUSE LA $t = 25°C$ ȘI $pH = 2$, PENTRU GROSIMI DE 4—5 μ

Concentrația complexonului tetrasodic, g/l	Densitatea de curent, A/dm²	Timpul de electroliză, min.	Aspectul depunerii
150	5	40	Depunere semilucioasă, cu pete, fără microfisuri
	10	20	Depunere lucioasă, textură fină, culoare gri-deschis. nefisurată.
	20	10	Depunere de culoare gri-închis, cu film negru pe margini, fisurată.
200	10	20	Depunere de culoare gri-deschis, lucioasă, textură fină, nefisurată.
	20	10	Culoare gri-deschis, depunere preferențială pe margini
	30	6,5	
250	10	20	Depuneri lucioase, uniforme, fără microfisuri
	20	10	
	30	6,5	Depunere preferențială pe margini
	40	5	
300	20	20	Depuneri lucioase, de culoare gri-deschis, uniforme, fisurate
	30	6,5	
	40	5	

în aliaj variază cu numai 1—2%. Faptul că curba fierului se află deasupra liniei de referință, iar curbele cromului și nichelului, sub liniile respective de referință, atestă că fierul se depune preferențial, în raport cu celelalte două metale.

Aceleași date din figura 3 pot fi prezentate mai comod într-o diagramă în coordonate triunghiulare (fig. 4). Curbele *1*,*2* și *3* din figura 3 sînt reunite într-o singură curbă (curba *2*) în figura 4 care poate fi ușor comparată cu curba *1*, reprezentînd variația compoziției electroliților. Liniile punctate, trasate între curbele *1* și *2*, fac legătura între concentrația metalelor din aliaje și concentrația acestora din electroliții respectivi.

Poziția reciprocă a curbelor *1* și *2* și a liniilor de legătură *a*, *b*, *c*, *d*, *e* arată că raportul metalelor din aliaje diferă mult de raportul acestora din electrolit.

Influența concentrației complexonului tetrasodic este prezentată în tabela 1 și în diagrama din figura 5. Din examinarea diagramei, se vede că o dată cu creșterea concentrației complexonului pînă la 250 g/l, conținutul de crom din aliaj crește, conținutul de fier scade, iar cel de nichel se modifică foarte puțin. La baza acestui mod de variație se pare că stă gradul diferit de complexare al celor trei metale.

Influența condițiilor de lucru — densitatea de curent, temperatura și pH-ul — este cercetată cu electrolitul de compoziția dată în prima parte a lucrării.

În diagramele din figurile 6 și 7 sînt date rezultatele influenței densității de curent asupra compoziției aliajelor obținute pentru temperaturile de 25 și 40°C la $pH = 2,3$ și, respectiv, $pH = 2$.

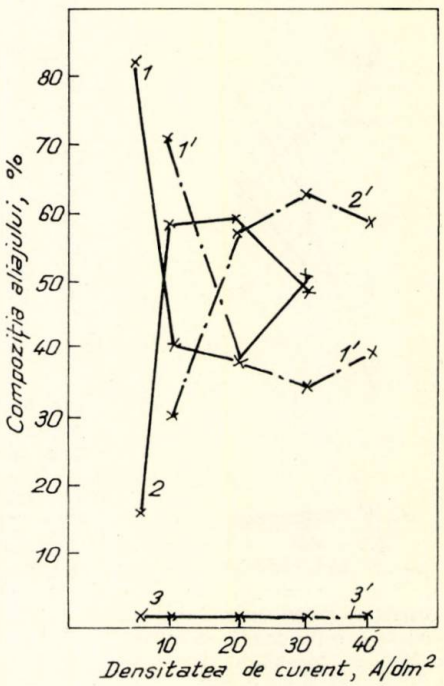


Fig. 6. Variația compoziției aliajelor Fe—Cr—Ni, în funcție de densitatea de curent la $pH = 2,3$ și temperaturile de 25 și 40°C:
1 — curba pentru fier la $t = 25°C$; *1'* — curba pentru fier la $t = 40°C$; *2* — curba pentru crom la $t = 25°C$; *2'* — curba pentru crom la $t = 40°C$; *3* — curba pentru nichel la $t = 25°C$; *3'* — curba pentru nichel la $t = 40°C$.

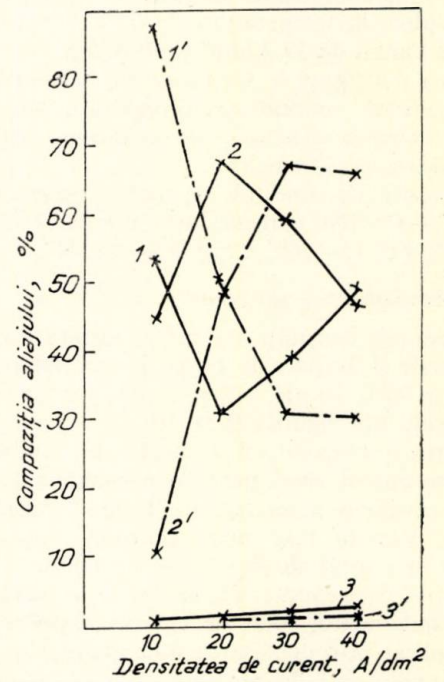


Fig. 7. Variația compoziției aliajelor Fe—Cr—Ni, în funcție de densitatea de curent la $pH = 2$ și temperaturile de 25° și 40°C:
1 — curba pentru fier la $t = 25°C$; *1'* — curba pentru fier la $t = 40°C$; *2* — curba pentru crom la $t = 25°C$; *2'* — curba pentru crom la $t = 40°C$; *3* — curba pentru nichel la $t = 25°C$; *3'* — curba pentru nichel la $t = 40°C$.

Pentru ambele temperaturi și pH-uri conținutul de fier trece printr-un minim, cel de crom printr-un maxim, iar conținutul de nichel variază foarte puțin cu densitatea de curent.

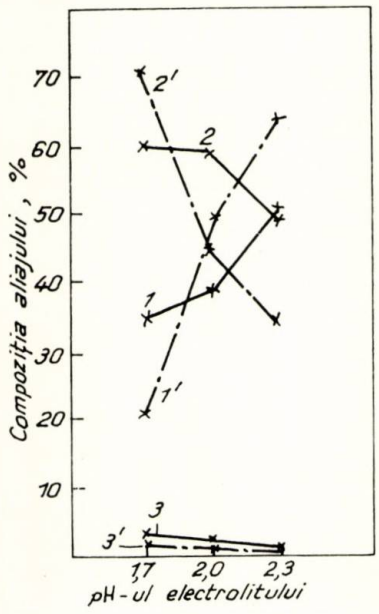


Fig. 8. Variația compoziției aliajelor Fe—Cr—Ni, în funcție de *p*H, la temperatura de 25°C și densitățile de curent de 30 A/dm² și 40 A/dm²:

1 — curba pentru fier la Dc = 30 A/dm²; *1'* — curba pentru fier la Dc = 40 A/dm²; *2* — curba pentru crom la Dc = 30 A/dm²; *2'* — curba pentru crom la Dc = 40 A/dm²; *3* — curba pentru nichel la Dc = 30 A/dm²; *3'* — curba pentru nichel la Dc = 40 A/dm².

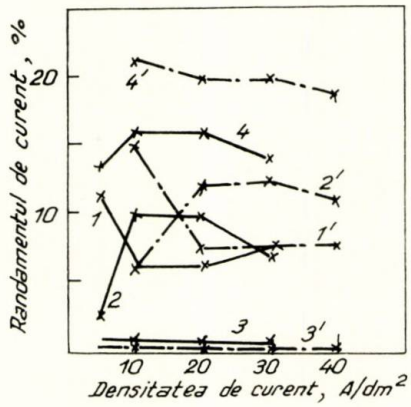


Fig. 9. Variația randamentelor totale și parțiale de curent în funcție de densitatea de curent la *p*H = 2,3 și temperaturile de 25° și 40°C:

1 — curba pentru fier la t = 25°C; *1'* — curba pentru fier la *t* = 40°C; *2* — curba pentru crom la *t* = 25°C; *2'* — curba pentru crom la *t* = 40°C; *3* — curba pentru nichel la *t* = 25°C; *3'* — curba pentru nichel la *t* = 40°C. *4* — curba totală la *t* = 25°C; *4'* — curba totală la *t* = 40°C;

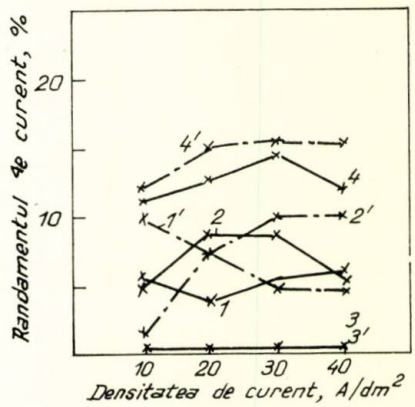


Fig. 10. Variația randamentelor totale și parțiale de curent, în funcție de densitatea de curent la *p*H = 2 și temperaturile de 25 și 40°C:

1 — curba pentru fier la t = 25°C; *1'* — curba pentru fier la *t* = 40°C; *2* — curba pentru crom la *t* = 25°C; *2'* — curba pentru crom la *t* = 40°C; *3* — curba pentru nichel la *t* = 25°C; *3'* — curba pentru nichel la *t* = 40°C; *4* — curba totală la *t* = 25°C; *4'* — curba totală *t* = 40°C.

Variațiile compoziției aliajelor în funcție de *p*H-ul electroliților, la temperatura de 25°C, pentru densitățile de curent de 30 A/dm² și 40 A/dm², sînt date în diagrama din figura 8. Concentrația fierului în aliaje crește sensibil, concentrația cromului scade evident, iar concentrația nichelului, de asemenea, scade, însă într-o foarte mică măsură.

În funcție de condițiile de lucru, compoziția aliajelor Fe—Cr—Ni variază între următoarele limite: 10—80% Fe, 15—70% Cr și 0,5—5% Ni.

2. *Randamentele de curent*

Influențele densității de curent asupra randamentelor totale și parțiale de curent pentru temperaturile de 25 și 40°C la *p*H = 2,3 și *p*H = 2 sînt date în diagramele din figurile 9 și 10.

Pentru o temperatură și un *p*H dat, randamentele totale de curent cresc ușor cu densitatea de curent, pînă la o valoare a acesteia, după care înregistrează o scădere. Variații mai mari prezintă randamentele parțiale de curent ale fierului și cromului.

Pentru o densitate de curent și o temperatură dată, randamentul total de curent crește cu *p*H-ul, fapt explicat prin deplasarea potențialului de descărcare a ionilor de hidrogen spre valori electronegative.

III. Concluzii

Din examinarea rezultatelor experimentale se desprind următoarele concluzii:

1. Compoziția și aspectul aliajelor depind în mare măsură de compoziția electrolitului.

2. Electrolitul studiat permite, în funcție de condițiile de lucru, să se obțină aliaje Fe—Cr—Ni, a căror compoziție variază în limite mari: 10—80% Fe, 15—70% Cr și 0,5—5% Ni. Aliajele obținute se caracterizează prin structură fină, aderență bună și luciu satisfăcător.

3. În funcție de condițiile de lucru, randamentele totale de curent variază între limitele 10—22%, iar randamentele parțiale de curent, între limitele 0,5—15%.

4. Recirculația electrolitului nu influențează practic compoziția aliajelor și randamentele de curent, în schimb favorizează obținerea de straturi mai groase lipsite de fisuri.

Bibliografie

1. Chisholm, C. U., Plating 5 (59) 1972.
2. Chisholm, C. U., Trans. Inst. Metal Finishing **46**, 1968, p. 147.
3. Skalozubov, M. F., Gonciarova, I. A., Izvest. Novocerkaskogo Ind. Inst. im. S. Ordjonikidze, Ser. Him. **6**, 1940, p. 24—28; C.A. **35**, 1941, p. 1323.
4. Skalozubov, M. F., Vlasova, A. S., Idem, p. 15—18.
5. Domnikov, L., Metal Finishing, 3, 1969, p. 71—77.
6. Saimanova, A. I., Drobanțeva, N. T., Kobilianski, P. P., Him. Prom. Ukr. **1** (31), 1967, p. 55—6.
7. Saimanova, A. I., Drobanțeva, N. T., J. Prikl. Him. **40**, nr. 12, 1967, p. 2722.
8. Machu, W., El-Ghandour, F. M., Werkstoffe u. Korr. **11**, nr. 7, 1960, p. 420.
9. Machu, W., El-Ghandour, F. M., British Pat. 914866, 1960.
10. Mutafciev, T., Marincov, N., Kim. i Ind. **3**, 1966, p. 103.
11. Domnicov, L., Metal Finishing **62**, nr. 3, 1964, p. 61.
12. Kaliuznaia, P. F., Pimenova, K. N., J. Appl. Chem., U.S.S.R, **35**, 1962, p. 1 020.
13. Ray, S. R., Banerjee, T., Electroplating Metal Finishing, **20**, 1967, p. 109.
14. Kațer, I. M., Petrova, O. A., Vitkin, A. I., J. Prikl. Him. **41**, nr. 10, 1968, p. 2 300—2.
15. Zitner, L. A., Rotinian, A. L., Fedotiev, N. P., J. Prikl. Him., **40**, nr. 2, 1967, p. 449.
16. Zitner, L. A., Rotinian, A. L., Fedotiev, N. P., J. Prilkl. Him. **41**, nr. 10, 1968, p. 2201.
17. Takahashi, T., Sugiyama, K., Hayakawa, K., J. Electrochem. Soc. Jap., Overseas Ed. **34**, nr. 3, 1966, p. 153, C.A. 67, 17186.
18. Chisholm, C. U., Carnegie, R. J. G., Plating, **1**, nr. 59, 1972, p. 518.
19. Firoiu, C., Ionescu, O., Rev. de Chimie **12**, 1970, p. 761.

◇ ◇ ◇

Șt. Ivășcanu și I. Antonescu

Cu privire la comportarea aluminiului în soluții de hipoclorit de sodiu

Aluminiul este unul dintre materialele metalice cu variate utilizări în tehnică. Cu toate că potențialul său standard de electrod are valoarea — 1,66 volți, deci, termodinamic corodabil, pelicula de oxid (Al_2O_3) ce se formează la suprafață, în mod natural, conferă aluminiului proprietăți protectoare, în special împotriva coroziunii în atmosfere uscate [1].

Dar acest oxid natural se prezintă sub forma unei efluorescențe alburii, neuniform repartizată și cu aderență variabilă. Ca urmare, în anumite condiții de exploatare, nu poate constitui un mijloc de protecție și nici măcar un suport acceptabil pentru eventuale acoperiri cu lacuri și vopsele.

În atmosferă umedă și în prezența unor gaze puțin agresive, aluminiul se poate considera încă suficient de stabil. Dar gazele agresive ca SO_2, SO_3, Cl^- etc. îl corodează puternic, proces mult accelerat de prezența particulelor de cărbune ce acționează catalitic [2].

În soluții alcaline și puternic alcaline (pH = = 8 · · 13), aluminiul se corodează intens, iar în soluții acide, rezistența observată depinde, în mare măsură, de puritatea aluminiului [3, 4].

Prezenta lucrare cuprinde o serie de cercetări privind comportarea aluminiului în soluții concentrate de hipoclorit de sodiu, utilizate frecvent în procesele de albire, precum și posibilitățile de folosire, pentru depozitarea acestor soluții, a unor rezervoare confecționate din acest metal.

Partea experimentală

Interpretarea rezultatelor

Soluția de hipoclorit de sodiu prezintă anumite caracteristici, printre care un loc important îl ocupă stabilitatea. Această caracteristică se exprimă prin așa-numitul „timp de înjumătățire", adică numărul de zile necesar conținutului de hipoclorit de sodiu sau al clorului total să ajungă la jumătate din valoarea inițială. Stabilitatea depinde de mai mulți factori: temperatură, lumină, prezența catalizatorilor, concentrație etc.

Soluțiile concentrate de hipoclorit sînt, în general, mai puțin stabile. Pentru ridicarea acestei stabilități, se adaugă hidroxid sau carbonat de sodiu, astfel ca pH-ul să crească pînă la valoarea 9—10. Spre exemplu, la o concentrație în clor total pe litru de 212 g și la un conținut de 14,6 NaOH g/l, timpul de înjumătățire este de 44 de zile, în timp ce în absența totală a hidroxidului, timpul de înjumătățire a scăzut la 19 zile.

De asemenea, la un conținut de 200 g clor total/litru timpul de înjumătățire este la 100°C, 0,016 zile, la 60°C, 0,6 zile, iar la 15°C, 175 zile.

Agresivitatea soluțiilor de hipoclorit de sodiu crește în prezența hidroxidului sau a carbonatului de sodiu. Valorii acesteia i se adaugă acțiunea ionilor de clor, clorat, precum și a oxigenului.

La interacțiunea aluminiului cu soluția de hipoclorit ce conține NaOH pot avea loc următoarele reacții de coroziune:

$$2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6e^-$$

$$6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2 \text{ sau } 2Al + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2 \quad (1)$$

Oxigenul rezultat în urma reacției de descompunere a hipocloritului:

$$NaOCl \rightarrow NaCl + \frac{1}{2} O_2 \quad (2)$$

prin depolarizarea procesului catodic de coroziune (degajarea hidrogenului) va favoriza desfășurarea reacției (1), ca și prezența ionilor de clor recunoscuți ca agenți puternici de activare ai coroziunii.

La valoarea vitezei globale a procesului de coroziune vor contribui, într-o măsură mai mare sau mai mică, și eventualele reacții secundare (descompunerea hipocloritului, formarea cloraților etc.) ce pot avea loc în soluție, în timp, sub influența diferiților factori temporari sau permanenți.

Valoarea în timp a conductibilității soluției de hipoclorit, în contact cu aluminiul, măsurată cu ajutorul conductometrului DK 102 (fig. 1), ca și valorile pH-ului măsurate cu potențiometrul MV-11 (fig. 2) confirmă un atare mecanism de coroziune.

Datele experimentale obținute cu eșantioane din aluminiu, cu dimensiunile 100 × 100 × 10, supuse acțiunii soluției concentrate de hipoclorit, arată că, după un contact de numai o zi, apar puncte de coroziune (nr. puncte/cm² = 5—10) care s-au dezvoltat în timp, ducînd la o coroziune aproape generalizată (fig. 3).

După o expunere de 30 zile în soluție concentrată de hipoclorit, aproximativ 80% din suprafața eșantionului a fost corodată.

În concluzie, fără măsuri de protecție corespunzătoare, rezervoarele de aluminiu nu pot fi utilizate pentru depozitarea soluțiilor de albire.

În baza datelor experimentale ca și a indicațiilor din literatura de specialitate [5] rezultă că metodele de protecție cele mai convenabile ar fi acoperirile

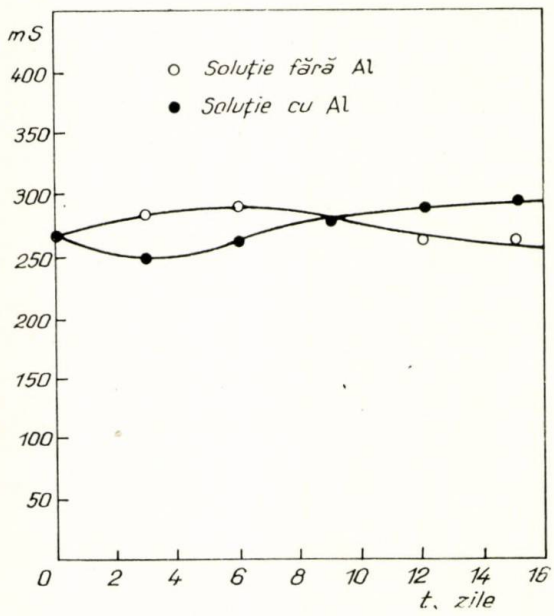


Fig. 1. Variația conductibilității electrice a soluției de hipoclorit de sodiu, în timp.

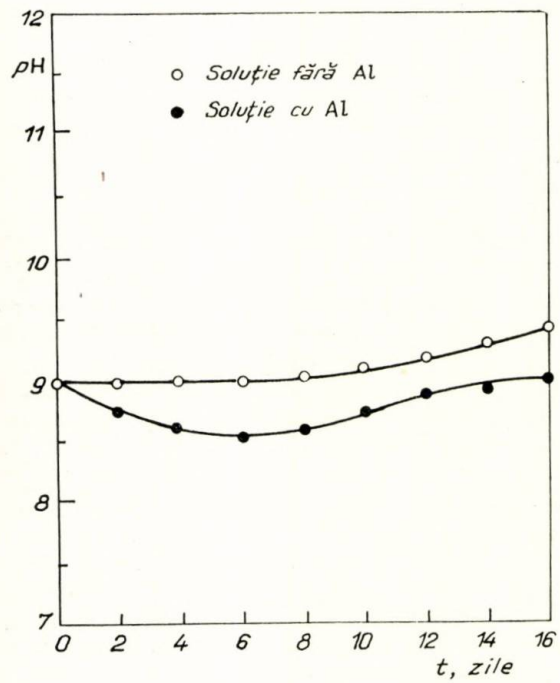


Fig. 2. Variația *p*H-ului soluției de hipoclorit de sodiu, în timp.

protectoare. După încercările corespunzătoare, se pot lua în considerație:

— acoperirile cu soluții de clorcauciuc după o prealabilă oxidare a suprafeței metalice;

— acoperiri cu folii de cauciuc fixate cu ajutorul adezivilor.

Acoperirile cu soluțiile de clorcauciuc au fost efectuate pe eșantioane din aluminiu de aceleași dimensiuni, oxidate în prealabil. Numărul straturilor protectoare a variat între 1 și 3, intervalul de timp de uscare între straturi a fost cuprins între 4 și 6 ore, iar timpul de expunere la acțiunea hipocloritului 30 de zile. Pentru controlul calitativ al protecției cu clorcauciuc s-a folosit microscopul metalografic. În figura 4 se prezintă fotografiile (mărite de 100 ori) suprafețelor acoperite cu unul și, respectiv, trei straturi, supuse acțiunii hipocloritului timp de 30 zile.

Aprecierea calității acoperirii s-a făcut prin comparație cu suprafața unor eșantioane acoperite în aceleași condiții, dar nesupuse acțiunii hipocloritului (fig. 5).

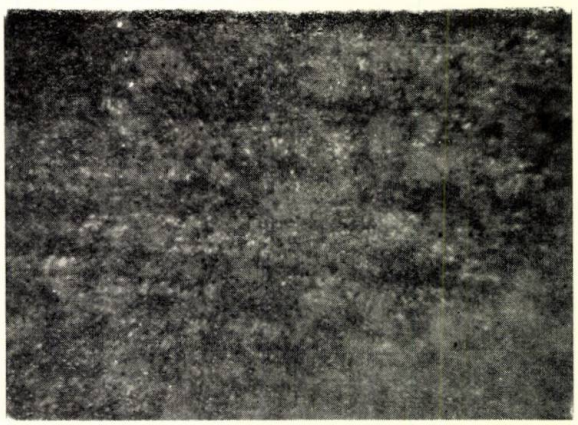


Fig. 3. Aspectul eșantionului de Al după o expunere de 30 zile la acțiunea soluției concentrate de hipoclorit (×100)

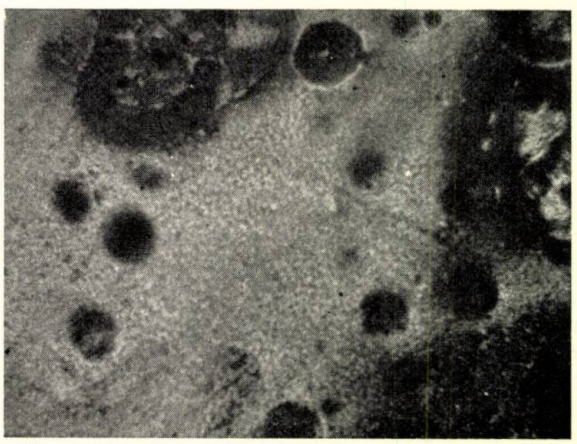


Fig. 4. Eșantioane din aluminiu acoperite cu clorcauciuc și supuse acțiunii corozive a hipocloritului de sodiu.

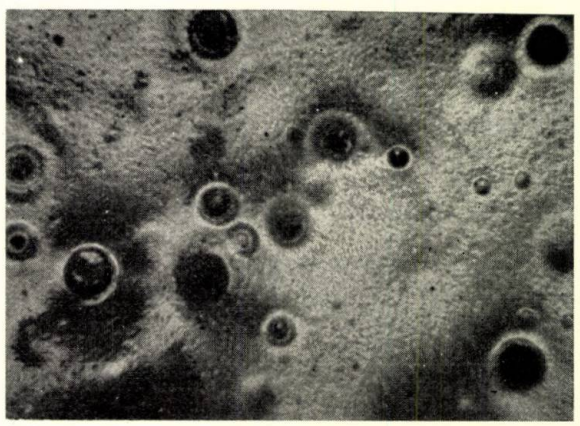


Fig. 5. Eșantioane din aluminiu acoperite cu clorcauciuc, dar necorodate.

Lipsa unor diferenţe dintre aspectul celor două suprafeţe supuse acţiunii hipocloritului, respectiv nesupuse acestei acţiuni, atestă calitatea acoperirii cu clorcauciuc.

Concluzii

1. Rezistenţa la coroziune a aluminiului faţă de soluţiile de hipoclorit de sodiu simple sau cu adaos de hidroxid este foarte mică.

2. Formarea pe cale chimică sau electrochimică a unui strat de oxid pe suprafaţa aluminiului nu este suficientă pentru protecţia anticorosivă a acestuia, ca urmare a solvirii stratului în hipoclorit de sodiu şi hidroxid.

3. O protecţie corespunzătoare a aluminiului faţă de acţiunea corosivă a soluţiilor menţionate se poate realiza numai prin vopsire (spre exemplu, cu clorcauciuc) sau placare cu folii de cauciuc.

4. Operaţiile de protecţie necesită o prealabilă prelucrare a suprafeţei aluminiului (decapare şi oxidare) pentru o ancorare mai puternică a peliculei protectoare.

Bibliografie

1. Ivăşcanu, St., Curs de coroziune şi protecţie anticorosivă, Lito; Institutul politehnic Iaşi, 1971.
2. Goia, I. ş.a. Coroziunea şi protecţia anticorosivă a conductelor electrice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1970.
3. Riabţeva, N. I., Zascita podzemnîh metaliceschih soorujenii o corozii Moscova, 1959.
4. Barannik, V. P., Scurt îndreptar pentru coroziune, Ed. tehnică Bucureşti, 1955.
5. Lupan, S., Petcov, N., Tehnologia produselor clorosodice,, Ed. tehnică, Bucureşti, 1956.

◇ ◇ ◇

RECENZIE

F. SZABADVÁRY: **Antoine Laurent Lavoisier,** Akadémiai Kladó, Budapest, 1973, 245 p.

Lavoisier poate fi considerat unul din cei mai mari chimişti ai lumii, lucrările sale fiind deschizătoare de drumuri pentru chimia modernă. Totuşi, în timpul său, interesul general nu era îndreptat atît către chimistul Lavoisier, cît spre omul vieţii publice. Lavoisier se ocupa cu chimia numai din pasiune, poziţia lui strălucită a datorat-o însă numeroaselor sale funcţii publice.

În descrierea ascensiunii lui Lavoisier, Szabadváry s-a ocupat, în special, de însemnătatea intrării lui Lavoisier în Academia de ştiinţe şi în ,,Ferme générale'' organizaţia conducătorilor controlului vamal din Franţa. Aceste două organizaţii au jucat un rol important în viaţa lui Lavoisier, una fiind arena ascensiunii şi gloriei sale, cealaltă baza averii sale, care a imprimat vieţii sale siguranţa şi comoditatea, dar care, în final, l-a condus la moartea lui tragică.

În carte sînt prezentate multe din realizările lui Lavoisier, ca omul de finanţe în cariera sa de director al administraţiei pulberilor, director de bancă etc. Concomitent, se arată cum omul de ştiinţă Lavoisier prin cercetările sale s-a urcat pînă la cele mai înalte trepte ale ştiinţei. Ţinînd seama de aprecierile diferite date de unii biografi ai secolului trecut operei lui Lavoisier, cu privire la originalitatea unora din cercetările sale, Szabadváry a căutat să prezinte în mod cît mai obiectiv, pe bază de documente, rolul marelui chimist la dezvoltarea chimiei, chiar în cazul problemelor abordate concomitent şi de alţi mari chimişti ai timpului (problema arderii, existenţa oxigenului, compoziţia aerului, studiul căldurii, compoziţia apei etc.). Este interesantă remarca că principiul conservării masei, atribuit de literatura de specialitate lui Lavoisier, este o teză menţionată încă în antichitate de diferiţi filozofi, ca Democrit, Aristotel şi reluată după multe secole, mai întîi de Telesio, apoi de Francis Bacon, Mersenne, Boyle, Mariotte etc. Meritul lui Lavoisier constă în faptul că el a coborît această teză din înălţimile abstracte ale filozofiei introducînd-o în laborator, alături de balanţă. El nu a considerat acest principiu drept teză, dar în toate încercările sale el s-a bazat conştient pe concepţia că înainte şi după operaţie, cantitatea de materie rămîne aceeaşi; au loc doar modificări şi transformări.

Se arată în continuare rolul important pe care l-a avut Lavoisier în fundamentarea unei nomenclaturi chimice. Lui i se datoreşte şi explicarea procesului de fermentaţie alcoolică, determinarea compoziţiei bioxidului de carbon etc. Una din multele sale cercetări poate fi considerată chiar lucrarea de pionierat al analizei elementare organice. Opera de bază a marelui chimist rămîne, însă, ,,Traité élementaire de chimie'' care cuprinde rezultatele cercetărilor sale.

Revoluţia în chimie — a cărei participant activ a fost Lavoisier — se apropia de sfîrşit cînd a izbucnit o altă revoluţie mai mare: revoluţia franceză. Este prezentat rolul activ pe care l-a avut Lavoisier, ca urmare, mai ales, a activităţii sale la bancă şi la administraţia pulberilor, la care s-au adăugat şi alte activităţi legate de sarcinile care i-au fost încredinţate. Totuşi, concomitent s-a mai ocupat cu problema respiraţiei şi transpiraţiei, a fost membru al biroului de consultaţii ştiinţifice şi tehnice, a participat la începuturile stabilirii sistemului decimal de măsuri şi greutăţi etc. Lui i se datorează propuneri pentru învăţămîntul public obligatoriu.

Şi în viaţa socială Lavoisier a luat poziţie. Încă înainte de revoluţie el şi-a exprimat în public părerea lui despre libertate şi egalitate. Ca membru al adunării provinciei Orléans a apărat interesele poporului. De asemenea, cînd nevoile cereau a ajutat populaţia din Blois cu bani şi cereale. Ca elector şi delegat supleant al adunării naţionale constitutive, membru al consiliului comunal din Paris, membru al comisiei naţionale de tezaur, Lavoisier a depus multă energie, exprimîndu-şi opinia în multe cazuri. De la începuturile revoluţiei a slujit în garda naţională.

În timpul frămîntărilor din această epocă, Conventul a dispus dizolvarea Academiei de ştiinţe, ultima posibilitate care mai lega pe Lavoisier de ştiinţă. Cam concomitent s-a hotărît şi lichidarea ,,fermei'' cu care ocazie Lavoisier a fost arestat şi apoi judecat şi condamnat la moarte prin quilotinare.

Szabadvary a căutat să prezinte în cartea sa viaţa lui Lavoisier ca om cu multilaterale talente şi multiple activităţi, cu un caracter uman, dar şi plin de contradicţii, care a trăit într-o epocă de mari transformări sociale. Reliefarea personalităţii lui Lavoisier şi a timpului său, imprimă biografiei un caracter, am putea spune, de roman.

E. BERAL

E. Dacin şi Emilia Glodeanu

Epurarea apelor reziduale impurificate cu săruri de vanadiu

Din unele instalaţii petrochimice, cum ar fi cele de fabricare a cauciucului terpolimeric, se evacuează ape reziduale impurificate, în special cu săruri de vanadiu şi aluminiu, metanol şi hidrocarburi; pentru a putea fi introduse în circuitul natural, aceste ape trebuie supuse unei operaţii de epurare, care să asigure reducerea impurificărilor pînă la limita corespunzătoare gradului de protecţie a emisarului.

În cele ce urmează, se prezintă unele consideraţii cu privire la soluţiile tehnice ce pot fi adoptate pentru epurarea apelor reziduale cu impurificarea menţionată în cazul unei instalaţii de fabricare a cauciucului terpolimeric C_2—C_3 amplasate în cadrul unui complex industrial petrochimic. S-a urmărit, în mod special, eliminarea sărurilor de vanadiu, operaţie care constituie un element de noutate, nefiind studiată pînă acum în procesele de epurare a apelor reziduale din R.S.R.

Se menţionează că apele reziduale evacuate de la astfel de instalaţii pot avea *p*H 3,8—4,2 şi următoarele conţinuturi de substanţe impurificatoare:

— săruri de vanadiu, 30—300 mg/l;
— săruri de aluminiu, 300—1700 mg/l;
— alcool metilic, 4—12% gr.;
— hidrocarburi, 1300—2000 mg/l.

Condiţiile existente în cadrul complexului industrial permit luarea în consideraţie a următoarelor procedee de tratare:

— epurare locală prin procedee fizico-chimice;
— epurare prin procedee fizico-chimice şi biologice în cadrul instalaţiei de epurare finală a apelor reziduale provenite din întregul complex industrial.

Studiile de laborator au fost efectuate folosind ape reziduale de tipul celor care rămîn la producerea terpolimerilor, avînd compoziţia indicată; pentru epurarea biologică, s-au făcut determinări cu ape rezultate din amestecul apelor menţionate, cu ape reziduale evacuate din complexul industrial.

Pentru determinarea analitică a vanadiului a fost folosită metoda volumetrică, ce se bazează pe reacţia vanadaţilor cu sulfat feros şi, respectiv, cea spectrofotometrică, cu ajutorul wolframului de sodiu. Pentru aluminiu, s-a utilizat metoda volumetrică cu complexon III şi cea spectrofotometrică cu Eriochrom Cyanine R. Impurificatorii organici s-au urmărit prin determinările de C.C.O. şi $C.B.O_5$.

1. Epurare locală prin procedee fizico-chimice

Apa reziduală supusă tratării conţine ioni de vanadiu şi aluminiu în soluţie (*p*H = 3,8—4,2); avîndu-se în vedere că aceşti ioni sînt capabili să formeze hidroxizi insolubili, s-a încercat un tratament prin neutralizare cu lapte de var sau amoniac.

Iniţial, s-a lucrat pe proba de apă ca atare. Din cauza concentraţiei mari în aluminiu, procesul de decantare este lent, ceea ce face ca în timp de o oră hidroxizii de vanadiu şi aluminiu să nu se depună. În scopul obţinerii unei decantări bune, apa reziduală a fost diluată în diferite proporţii cu apă practic curată, provenită tot din instalaţia de terpolimeri de la alte faze ale procesului. Astfel, avîndu-se în vedere posibilitatea acestei diluări, s-a lucrat la diluţiile 1 : 10 şi 1 : 20.

Procedeul decurge în modul obişnuit pentru o tratare chimică [1, 2]. După adăugarea laptelui de var, are loc agitarea rapidă (2—5 min), pentru formarea hidroxizilor, urmată de agitarea lentă (10—12 min), pentru aglomerarea flocoanelor formate. Se lasă pentru decantare timp de o oră, după care supernatantul este sifonat şi analizat.

În scopul alegerii condiţiilor optime de tratare, s-a lucrat la trei *p*H-uri diferite: 6,5; 7,5; 8,5 realizate cu lapte de var sau amoniac, pentru cazul în care apele de diluţie conţin amoniac ce ar putea ajuta la precipitarea integrală sau parţială a hidroxizilor.

Rezultatele obţinute arată că se poate realiza o reducere a conţinutului de vanadiu şi aluminiu, cu randamente de 80—90%, *p*H-ul optim fiind de 6,5—7,5, în cazul laptelui de var şi 7,5, pentru amoniac. Încărcarea organică scade prea puţin pentru a putea fi luată în consideraţie, fiind dată de alcoolul metilic asupra căruia tratarea chimică nu poate avea influenţă.

2. Epurare fizico-chimică şi biologică

Pentru a urmări influenţa compuşilor cu vanadiu asupra epurării chimico-biologice din cadrul staţiei finale de tratate a apelor complexului industrial, apele din instalaţia în cauză, în amestec cu apele reziduale evacuate din restul instalaţiilor, la început în proporţia debitelor, apoi cu doze progresive de vanadiu, s-au supus epurării chimice cu sulfat feros, după metoda cunoscută [1].

Utilizarea sulfatului feros a fost impusă de condiţiile existente în cadrul complexului, unde acest reactiv este folosit în tratamentul chimic al apelor.

Probele de apă cu concentraţiile de 1, 2, 3, 4 şi 5 mg/l, precum şi în concentraţiile de 10, 20, 30 şi 40 mg/l au fost tratate cu diferite doze de sulfat feros; din figurile 1 şi 2 reiese că, prin acest trata-

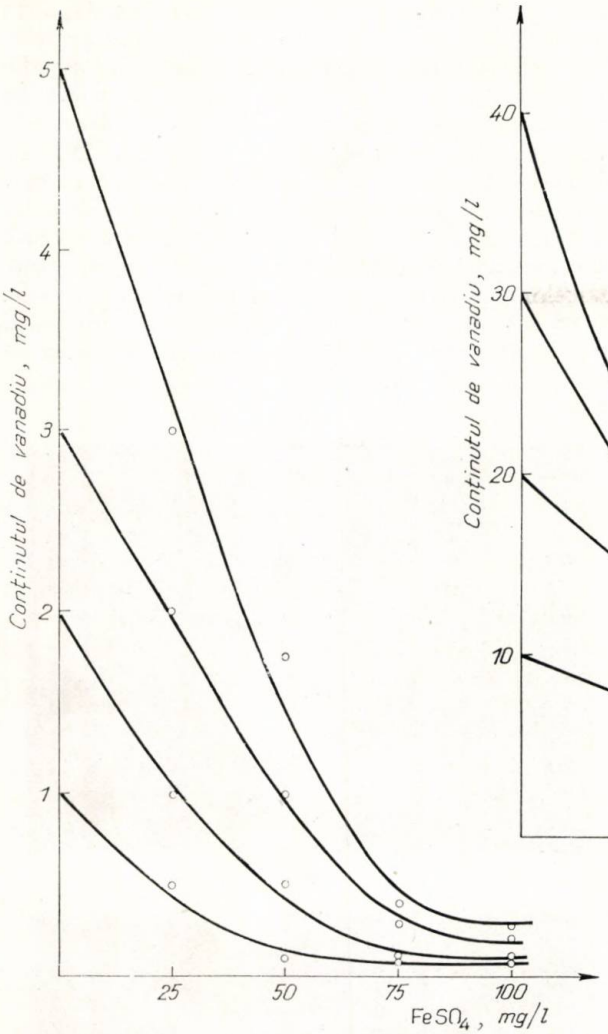


Fig. 1.

ment, compușii de vanadiu se reduc cu un randament ce ajunge pînă la 90% la doze de 75 mg/l sulfat feros.

În laborator, procesul de epurare biologică a fost urmărit pe două instalații, într-o singură treaptă de epurare, prima servind drept martor, alimentată cu apa reziduală de la complexul industrial, tratată în prealabil cu sulfat feros, iar a doua, alimentată cu un amestec din această apă și apă din pilotul de fabricare a terpolimerilor în proporția debitelor tratate, de asemenea, cu sulfat feros.

Condițiile de lucru au fost:

— indicele *p*H, 7,5—8,5;
— temperatura, 20—25°C;
— consumul de aer 23,5 Nl aer/l apă reziduală;
— timp de aerare, 5 ore;
— debit apă reziduală, 0,3 l/h;
— rația de recirculare a nămolului 40—50% (față de apa reziduală intrată în aerator).

Pentru a urmări influența vanadiului asupra procesului biologic, apa de alimentare pentru instalația a doua, după ce a fost tratată cu sulfat feros, s-a contaminat cu doze progresive de vanadiu, ajungînd pînă la 7 mg/l.

Randamentul de epurare a fost urmărit prin analiza chimică a efluentului instalațiilor: CCO, CBO_5, concentrația vanadiului, cît și prin determinarea caracteristicilor nămolului activ.

Rezultatele obținute în urma experimentărilor pe cele două instalații arată că eficacitatea de reducere a CCO a fost cuprinsă între 33,3—80% și a CBO_5 între 50—80%, în cazul instalației martor, iar pentru instalația a doua, valoarea eficacității a fost de 40—75%, în cazul CCO și de 45—80% pentru CBO_5. Rezultă că eficacitatea procesului de epurare biologică nu este influențată de prezența vanadiului în apele reziduale în doze de pînă la 5 mg/l. La concentrații mai mari, eficacitatea procesului scade.

Studiul microscopic asupra evoluției nămolurilor active din cele două instalații confirmă rezultatele obținute prin analiza chimică.

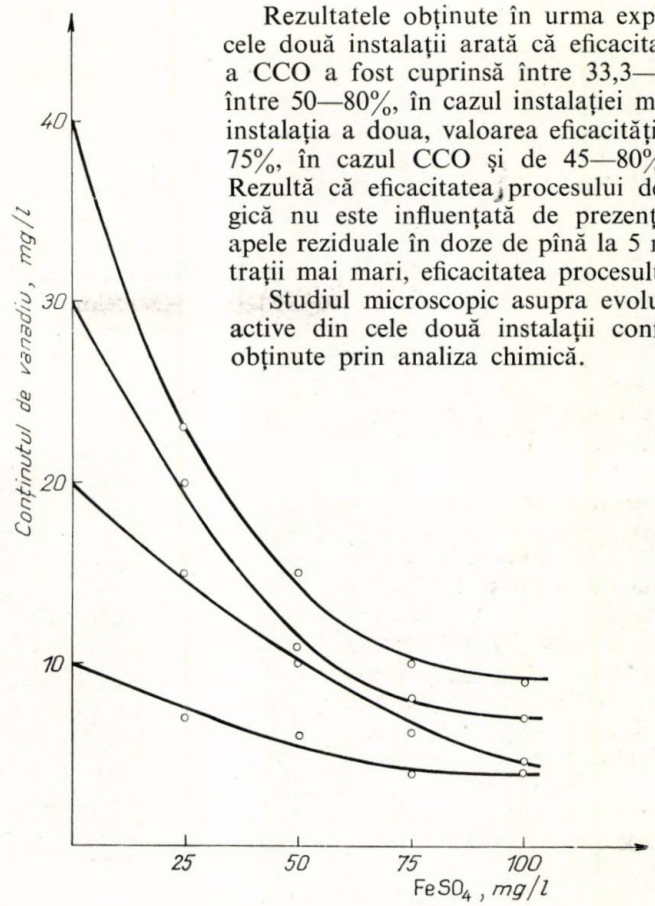
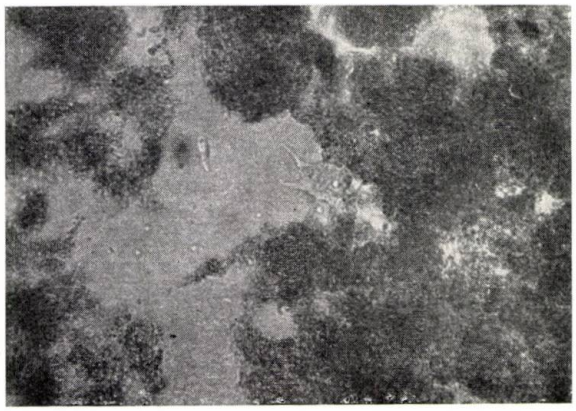


Fig. 2.

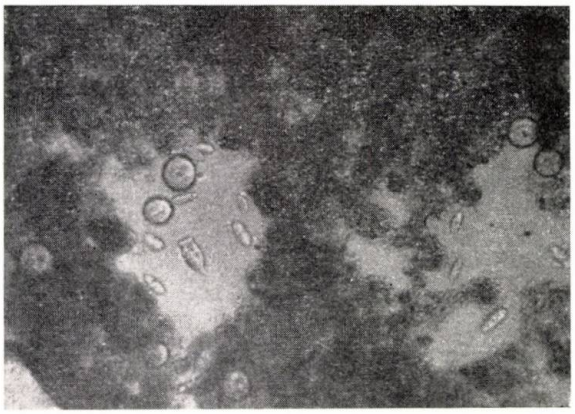
Nămolul activ ca atare (proba martor — fig. 3 *a*, *b*,*c*) s-a prezentat pe toată durata experimentărilor sub forma unor flocoane cu margini rotunjite, ale căror diametre s-au situat frecvent între 200 și 600 microni. Aspectul general al nămolului, dispersanța flocoanelor în faza lichidă, ca și caracteristicile bune de sedimentare indică o activitate ridicată a acestuia în procesul de epurare, fapt constatat și experimental.

Bioindicatorii frecvent întîlniți constau dintr-un număr redus de metazoare și protozoare, mai bine reprezentate fiind flagelatele (sp. *Bodo Saltans* și *Bodo Putrinus)*, ciliatele libere (genurile *Litonotus, Frotonia, Colpidium)*, ciliatele fixe *(Vorticella, Carchesium)* asociate în colonii bine dezvoltate; accidental, a fost observată și existența rhizopodelor *(Amoeba Proteus)*.

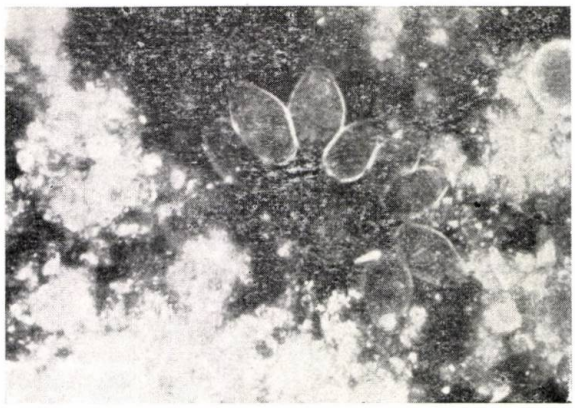
În instalația alimentată cu apă reziduală slab contaminată cu săruri de vanadiu (0,01—0,05 mg/l), bioindicatorii întîlniți sînt comuni proceselor de epurare biologică în industria petrochimică. Nu s-a constatat însă prezența ciliatelor libere din specia Euplotes și Stylonychio, a rotiferilor și nematodelor. Pentru aceasta, se poate da o dublă explicație: pe de o parte, ținînd seama de dinamica protozoarelor în decursul procesului de epurare [4, 5], rezultă că nămolul activ ca atare se caracterizează printr-o activitate ridicată, eficientă; pe de altă parte, absența speciilor menționate pledează pentru o ecologie tipică, proprie nu numai procesului de epurare, ci și instalației din care a fost recoltată proba de nămol.



a.



b.



c.

Fig. 3. *a*, *b*, *c*. Nămol activ (proba martor) aspect general. Bioindicatorii caracteristici:
a — Amoeba, Litonotus; *b* — Vorticella, Frotonia; *c* — Colonie de Carchesium.

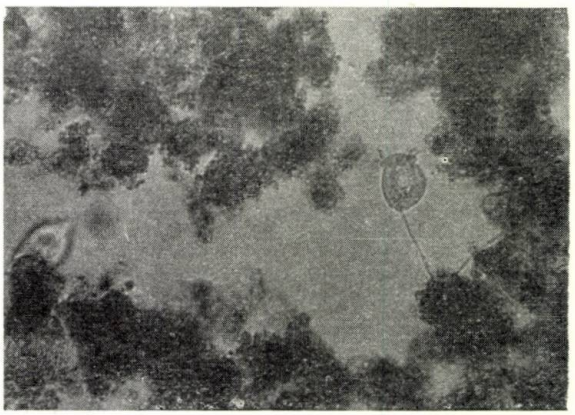
Acomodarea nămolului a fost realizată prin mărirea progresivă a concentrației de vanadiu la 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 și 1 mg/l; trecerea la o concentrație superioară a fost efectuată la un interval de aproximativ 10 zile. În continuare, într-o nouă serie de testări, constînd în creșterea treptată de la 1 mg/l și 7 mg/l, s-a urmărit să se stabilească limita la care nămolul își pierde activitatea în procesul de epurare considerat.

Pentru fiecare concentrație, la intervale de 24—48 ore, au fost efectuate, în paralel, studii microscopice ale nămolului din cele două instalații. În cadrul acestor observații, s-au constatat următoarele:

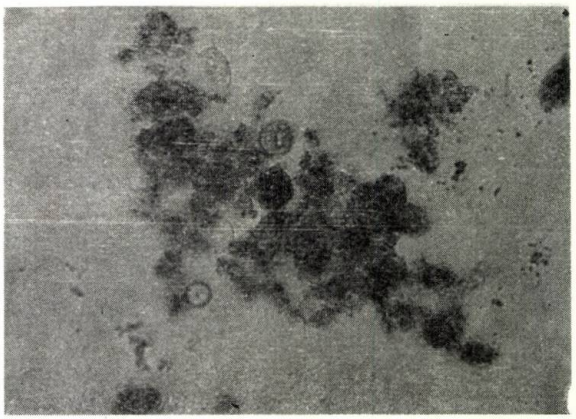
— Mărirea progresivă a concentrației în vanadiu în intervalul 0,1—4 mg/l (fig. 4 *a*,*b*,*c*) nu determină modificări esențiale ale nămolului activ. Flocoanele acestuia își mențin transparența și forma inițială, iar dimensiunile medii nu se schimbă. La concentrații mai mari, respectiv 4—5 mg/l (fig. 4 *d*), apare tendința de dispersare a flocoanelor, și anume, între flocoanele bine formate, consistente, apar și zone de întindere a algelor constituente, sub forma unor cîmpuri cețoase.

În schimb, dacă flocoanele de nămol sînt mai puțin afectate paralel cu creșterea concentrației în

a.



b.



c.

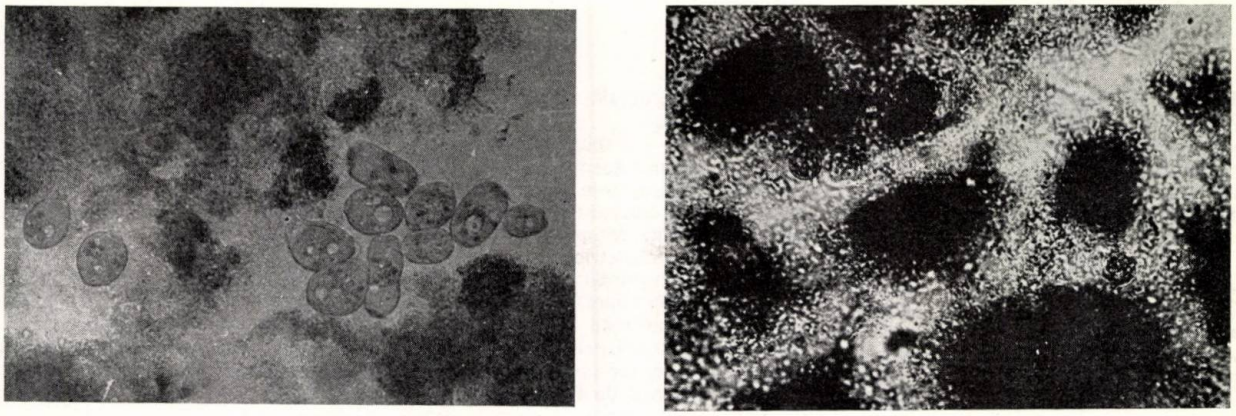


Fig. 4. *a*, *b*, *c*, *d*, *e*. Aspecte generale ale nămolului activ, în prezența a diferite doze de vanadiu:
a, *b*, *c* — vanadiu de la 0,1 la 4 mg/l; *d* — vanadiu 4—5 mg/l; *e* — vanadiu 6—7 mg/l.

vanadiu, are loc o mutație a fondului de bioindicatori. Practic, concentrațiile de 1—2 mg/l s-au dovedit toxice pentru metabolismul ciliatelor libere și rhizopodelor a căror prezență devine accidentală; la concentrații ceva mai mari (3 mg/l), sînt distruse și flagelatele. În acest fel, la 5 mg/l singurii bioindicatori prezenți sînt ciliatele libere; se menționează însă că, la o examinare atentă, chiar și aceștia prezintă deformări morfologice, cum ar fi apariția unor vacuole exagerat de mari la sp. Vorticella (fig. 4 *d*) și deformări ale cililor de fixare.

La concentrații de peste 5 mg/l, aspectul nămolului se modifică substanțial. Flocoanele își schimbă culoarea, devin opace și se dispersează într-un cîmp continuu, care își pierde conturul, ca urmare a permeabilizării membranei; nămolul devine afînat, fără consistență (fig. 4 *e*). Dintre bioindicatori, sînt prezenți numai bacteriile, dar și numărul acestora se micșorează, probabil ca urmare a influenței vanadiului asupra metabolismului lor. Rezultă deci, că sărurile de vanadiu devin deosebit de nocive la concentrații mai mari de 5 mg/l, producînd degradarea biologică de ansamblu a nămolului activ.

Concluzii

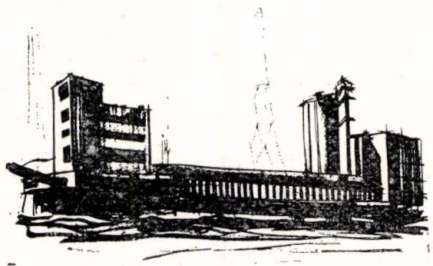
Epurarea apelor reziduale impurificate cu săruri de vanadiu și aluminiu se poate realiza prin tratarea locală, cu ajutorul diferiților agenți de neutralizare, *p*H-ul optim fiind de 6,5—7,5. Eficiența de epurare ajunge, în acest caz, pînă la 80—90%.

De asemenea, tratarea în amestec a acestor ape cu apele reziduale ale complexului, utilizîndu-se sulfatul feros, asigură o reducere a conținutului în vanadiu, ce ajunge pînă la 90%.

Experimentarea procesului de epurare biologică a apelor reziduale impurificate cu vanadiu a scos în evidență posibilitatea introducerii acestora în fluxul general al complexului industrial, admițînd valoarea de 5 mg/l ca limită maximă pentru concentrația vanadiului; peste această valoare, ionul de vanadiu are acțiune toxică pronunțată asupra nămolului activ.

Bibliografie

1. Cohen, J. M., J. Amer. Water Works Assoc. **49**, nr. 11, 1957, p. 1425.
2. * * * Mémento technique de l'eau, Degremant, 1972.
3. * * * American Petroleum Institut, Manual on disposal of refinery Wastes, Washington, 1969.
4. Mălăcea, J., Biologia apelor impurificate București, Ed. Academiei R.S.R., 1969, p. 227.
5. Mc. Kinney, R. E., Biological treatment of Petroleum Refinery Wastes, A. P. I., 1963.



Recenzii

J. D. WINEFORDNER, S. G. SCHULMAN, T.C. O'HAVER. **Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry (Spectrometria de luminiscenţă în chimia analitică)**, ed. Wiley-Interscience, New York 1972.

Pe măsură ce revoluţia tehnico-ştiinţifică a progresat, a devenit din ce în ce mai necesară analiza micro — şi ultramicroconstituenţilor.

Astfel a crescut şi numărul monografiilor ce descriu diferitele metode de analiză în urme. Unul dintre domeniile chimiei analitice căruia i-a fost dedicată cea mai mare atenţie a fost cel al metodelor spectrale de analiză.

Neajunsul monografiilor publicate în acest domeniu este că toate îşi propun ca scop să trateze atît teoria, cît şi aplicaţiile metodelor. Este evident că acest lucru este foarte greu, dacă nu chiar imposibil de realizat.

Prezenta carte vine în ajutorul celor care vor să studieze în detaliu teoria spectrometriei de luminiscenţă (fluorescenţă atomică, fluorimetrie şi fosforimetrie). Chiar atunci cînd se tratează aplicaţiile practice, teoria nu este pierdută din vedere. Deşi teoreticienii sînt cei cărora le este de fapt dedicată cartea, chiar şi cei care lucrează în domeniul aplicaţiilor practice, vor găsi că această carte le este de folos, ea venind în ajutorul lor la înţelegerea unor fenomene teoretice, care, în final, au ca rezultat îmbunătăţirea preciziei analizelor de rutină, eliminarea unor eventuale greşeli şi perfectarea unor noi metode de analiză.

Cele 4 părţi ale cărţii se ocupă pe larg de toate aspectele spectrometriei de luminiscenţă atomică şi moleculară în fază gazoasă, şi a spectrometriei de luminiscenţă moleculară în fază condensată.

Partea I — este o scurtă introducere în care se expune scopul cărţii, precum şi modul în care sînt tratate diferitele noţiuni.

Partea a II-a — este compusă din 4 subcapitole, care tratează în ordine: bazele fizice ale fluorescenţei atomice, bazele fizice ale spectrometriei de luminiscenţă în fază condensată, expresiile generale ale radiaţiei de luminiscenţă şi producerea speciilor în vederea excitării în spectrometria de luminiscenţă.

Partea a III-a—se ocupă de instrumentaţie şi metodologie, şi aici însă se insistă foarte mult asupra aspectelor teoretice ale problemelor.

Cele 4 subcapitole tratează pe rînd: instrumentaţia generală a spectrometriei de luminiscenţă (monocrometoare, filtre, sisteme de detecţie etc.), instrumentaţia fluorescenţei atomice, instrumentaţia luminiscenţei moleculare în fază condensată, teoria semnal/zgomot şi, în sfîrşit, metodologia generală a spectrometriei de luminiscenţă.

Partea a IV-a — se ocupă de folosirea spectrelor de luminiscenţă în scopuri analitice. Cele 3 subcapitole tratează: fluorescenţa atomică, fluorimetria şi fosforimetria şi, în sfîrşit, compararea diferitelor tehnici de spectrometrie de luminiscenţă.

Cartea mai cuprinde 6 anexe, toate deosebit de folositoare şi interesante. Ne gîndim în primul rînd la anexele IV, VI şi VII care tratează principiile de funcţionare a detectorilor nefotoemisivi, principiile măsurătorii de fotoni singulari şi respectiv tehnici spectrale speciale (spectrometria Fourier, Hadamard etc.). Bibliografia recentă care se dă la sfîrşitul fiecărui subcapitol, este deosebit de folositoare pentru cei ce doresc să aprofundeze şi mai mult la înţelegerea fenomenelor descrise.

Cartea este foarte clară, şi poate fi înţeleasă de toţi chimiştii analişti, şi chiar de studenţi. Cei ce nu au spectroscopia, pot înţelege şi ei această carte, deoarece autorii dau unele noţiuni generale de chimie cuantică la începutul cărţii.

Şi să nu uităm că unul dintre autorii cărţii (J.D. Winefordner) este cel care în 1964 a introdus folosirea fluorescenţei atomice pentru analiza cantitativă a elementelor.

SPCTROCHEMICAL METHODS OF ANALYSIS (Metode de analiză spectrochimice) Editat de J.D. Winefordner, Editura Wiley Interscience — New York, 1971.

În faza de dezvoltare actuală a spectroscopiei a devenit imposibil ca un singur autor să poată redacta o carte ce ar cuprinde şi reprezenta la fel de bine toate domeniile metodei. Din această cauză întîlnim din ce în ce mai frecvent cărţi sau monografii întocmite de colective de autori. Autorii cărţii „Spectrochemical Methods of Analysis" editată de J. D. Winefordner (Universitatea din Florida, S.U.A.) sînt: C. Th. J. Alkemade, T.L. Chan, K.L. Cheng, Keiichiro Fuwa, W.J. McCarthy, S.P. McGlynn, H.J. Maria, J. Ramirez-Muñoz, R. Smith, B.N. Svinivason, B.L. Van Duuren, P.J. Th. Zeegers.

Cartea are două părţi. Prima parte se ocupă de spectrometria atomică, iar cea de a doua cu spectrometria în fază condensată.

Capitolul 1. „Procese de excitare şi dezexcitare în flăcări", redactat de Alkemade şi Zeegers, constituie cea mai bună tratare a subiectului din ultimii ani, în lumina celor mai noi cercetări în acest domeniu. Se dă o bibliografie de 181 de articole.

Capitolul 2. „Spectrometrie de emisie în flacără", scris de unul din cele mai cunoscute nume în acest domeniu: Juan Ramirez-Muñoz, şi are 160 de trimiter. bibliografice.

Capitolul 3. „Spectrometrie de absorbţie în flacără" este redactat de K. Fuwa şi cuprinde 96 de trimiteri bibliografice.

Capitolul 4. „Spectrometria de fluorescenţă în flacără" este contribuţia lui R. Smith. Cele 109 trimiteri bibliografice însumează de fapt tot ceea ce s-a publicat în legătură cu această tehnică la ora elaborării lucrării. De notat faptul că este pentru prima oară că într-o carte se dedică un întreg capitol discutării fluorescenţei atomice.

Se poate spune că această primă parte a cărţii este cu certitudine una dintre cele mai bune şi cuprinzătoare monografii asupra subiectului spectrometriei atomice. În carte nu se tratează suficient de larg sistemele de atomizare fără flacără, însă la ora scrierii cărţii nu se putea prevedea popularitatea pe care o vor dobîndi ulterior atomizoarele FF.

Partea a II-a a cărţii continuă cu următoarele capitole:

Capitolul 5. „Excitare şi emisie în fază condensată" este redactat de McGlynn, Svinivason şi Maria, şi constituie o excelentă tratare a acestui subiect teoretic. Cele 60 de trimiteri bibliografice dau o imagine completă a cunoştinţelor actuale în acest domeniu.

Capitolul 6. „Absorbţiometrie" este redactat de K.L. Cheng şi cuprinde 137 trimiteri bibliografice.

Capitolul 7. „Fluorimetria" este redactat de Van Duuren şi Chan, avînd 213 trimiteri bibliografice.

Capitolul 8. „Spectrometrie de fosforescenţă" scris de regretatul W.J. McCarthy, cuprinde 28 trimiteri bibliografice, şi constituie un fel de premieră, dat fiind faptul că pentru prima oară se acordă un spaţiu aşa de larg acestei tehnici într-o carte.

Anexa este redactată tot de McCarthy şi se intitulează „Raportul semnal/zgomot în analiza spectrochimică, şi folosirea acestuia la optimizarea condiţiilor experimentale în metodele spectrochimice", cuprinde 28 de trimiteri bibliografice şi este, probabil, cea mai bună tratare a subiectului ce s-a publicat pînă acum.

Este de remarcat faptul că pe parcursul cărţii tot timpul se menţine un raport judicios între părţile teoretice şi părţile descriptive, ceea ce face ca lucrarea să fie accesibilă şi pentru specialişti din alte domenii ale chimiei analitice.

Această carte poate să constituie un manual de lucru pentru cei care lucrează în spectroscopie, indiferent în care domeniu al metodei ar activa aceştia.

JÁNOS FAZAKAS

◇◇◇◇◇◇

L. Daradics și I. Jianu

Studiul produselor de reacție obținute la sinteza nonilfenolilor prin cuplarea cromatografiei pe strat subțire cu spectroscopia în infraroșu

Alchilarea fenolului cu nonenă în cataliză acidă duce la obținerea unui produs de reacție foarte complicat care conține atît componenți nereacționați, cît și derivați mono și polisubstituiți ai fenolului, respectiv izomerii posibili.

Pentru separarea și identificarea produsului de reacție al fenolului cu octenă, Munteanu, Halus, Teodorescu și Aldescu [1] folosesc o metodă combinată între distilarea fracționată, determinarea greutății moleculare medii și spectroscopia în IR. Rezultatul cercetării a arătat că amestecul a fost compus din orto-, para-monoalchilfenol și 2,4- sau 3,4-dialchilfenol. Dezavantajul metodei constă în posibilitatea limitată de separare în cazul distilării fracționate.

În literatura de specialitate se găsesc mai multe lucrări în care cromatografia pe strat subțire este folosită ca metodă de studiere a produselor de alchilare a fenolului sau crezolului cu olefine [2]. În majoritatea cazurilor se apelează la amestecul de solvenți cu următoarele compoziții: toluen-metanol-dietilamină (105: 03: 1); toluen-metanol-dietilamină (100: 1: 1); ciclohexan-cloroform-dietilamină (1: 4: 0,1); cloroform-metanol (96: 4); benzen-dietilamină (90 : 10 sau 95: 5), [3]; ciclohexan-cloroform-dietilamină (5: 4: 1) [2].

Aceste sisteme de eluenți indicate de literatură n-au dat separări corespunzătoare mai ales pentru scopuri preparative (fig. 1).

La alegerea unui eluant adecvat pentru separarea izomerilor posibili formați în aceste condiții de sinteze trebuiau luate în considerare diferențele dintre polaritatea acestor izomeri, care depind de simetria moleculelor, de distanța dintre gruparea OH fenolică și lanțul alchilic și nu în ultima instanță de numărul grupărilor alchilice din ciclu. Cu cît distanța în spațiu dintre gruparea OH și lanțul alchilic este mai mare, cu atît polaritatea este mai mare și invers. Creșterea numărului grupărilor alchilice trage după sine scăderea polarității. Astfel, polaritatea izomerilor, respectiv a materiilor prime scade în ordinea următoare: fenol > *p*-alchilfenol > *m*-alchilfenol > — *o*-alchilfenol > dialchilfenoli > trialchilfenoli > nonenă.

În urma cercetărilor făcute eluentul cel mai adecvat în acest scop s-a dovedit a fi benzenul saturat cu amoniac. Cu acest eluant s-au putut separa toți izomerii din produsul de reacție obținut. Localizarea spoturilor s-a făcut cu reactivul de diazotare.

Pentru identificarea spoturilor s-a făcut o cromatogramă și cu etaloanele: 2,4,6-tri-terț-butilfenol, orto-terț-butilfenol, para-terț-butilfenol, 2, 6-diterț-butilfenol.

Pentru dovezi mai sigure s-a apelat la cromatografia pe strat subțire preparativă. Separarea componentelor de suportul de adsorbție se poate realiza prin filtrarea eluatului sau centrifugarea și decantarea lui [4—12], transferul substanței separate de pe suport pe KBr prin difuziune [13], extracția produsului separat cu ajutorul batoanelor de KBr poros [14] etc.

Studiul substanțelor obținute din spoturi s-a făcut pe cale spectrală IR, alegînd ca tehnică de lucru fie pastilarea în KBr, fie înregistrarea spectrului ca atare sau în soluție, atunci cînd fracțiunea eluată a permis acest lucru din punct de vedere cantitativ. Compensarea absorbției de fond s-a obținut folosind un atenuator în fasciculul de referință.

Partea experimentală

Cromatografia în strat subțire a produsului de reacție

Aparatura folosită este „CAMAG Universal-Ausrüstung -F".

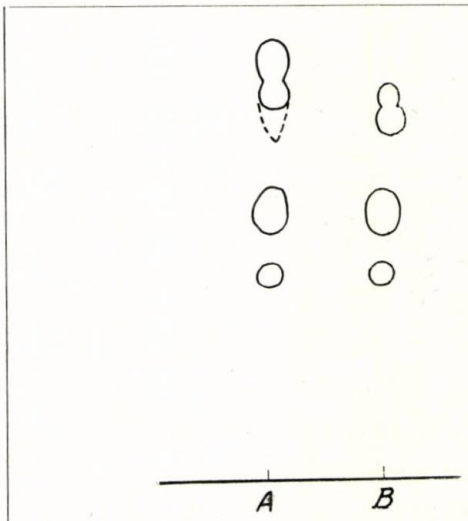


Fig. 1. Separarea prin cromatografie pe strat subțire a produselor de alchilare a fenolului cu nonenă. Eluant: benzen-dietilamină (135: 15):
A — produs brut de alchilare; *B* — produs de alchilare separat prin distilare de dialchilfenoli.

Concentrația soluțiilor de analizat în cazul plăcilor analitice este 3%, din care se aplică 2—5 μl în spoturile inițiale, iar în cazul plăcilor preparative concentrația soluțiilor este de 10% și se aplică 10 μl.

Metoda de lucru este cea descrisă de S t a h l [15]:

— prepararea stratului, 30 g Kieselgel G + 70 ml apă;

— uscarea, 1 oră la 120°C;

— depozitarea, în exicator pe silicagel;

— distanța de migrare, 15 cm, timp 30 min;

— grosimea stratului, 0,25 mm la cel analitic și 0,75 mm la cel preparativ;

— eluant, amestec de benzen-amoniac concentrat preparat în felul următor: într-o pîlnie de separare se amestecă 100 părți (volum) benzen și 20 părți (volum) soluție de amoniac concentrat (25%). După separarea straturilor soluția apoasă se aruncă, iar soluția benzen-amoniacală se folosește ca atare;

— reactiv de localizare și identificare: reactiv de diazotare; soluția A: 1 g acid sulfanilic și 8 ml HCl conc. la 100 ml apă; soluția B: soluție azotit de sodiu 0,69%. Înainte de folosire, soluțiile A și B se amestecă în proporție de 1:1. Cromatograma se stropește mai întîi cu amestecul amintit, apoi cu o soluție de carbonat de sodiu 10% [16];

— tehnica separării: cromatografie monodimensională în cuvă cu atmosferă saturată:

— temperatura: 20—25°C.

Comparînd valorile R_f ale etaloanelor din cromatograma 2 (tabela 1) cu R_f-urile spoturilor din cromatograma 3 componentele probabile sînt următoarele: (în ordinea de jos în sus) **1.** fenol; **2.** 1,4-nonilfenol; **3.** 1,3-nonilfenol; **4.** 1,2-nonilfenol; **5.** 1,2,4-dinonilfenol; **6.** 1,2,6-dinonilfenol. Spotul **6** nu poate fi 2,4,6 triterț-nonilfenol fiindcă aceasta nu dă reacție de culoare cu reactivul de diazotare.

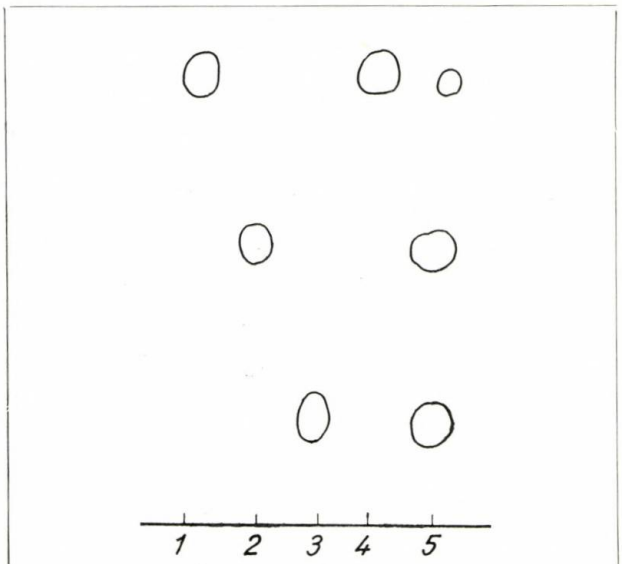


Fig. 2. Separarea prin cromatografie pe strat subțire a etaloanelor de butilfenoli. Eluant: benzen-amoniac conc. (100:20):
1 — 2,4,6, triterț-butilfenoli; *2* — *o*-terț-butilfenoli; *3* — *p*-terț-butilfenoli; *4* — 2,6-diterț-butilfenoli; *5* — amestec din compușii indicați la *1*, *2*, *3*, *4*.

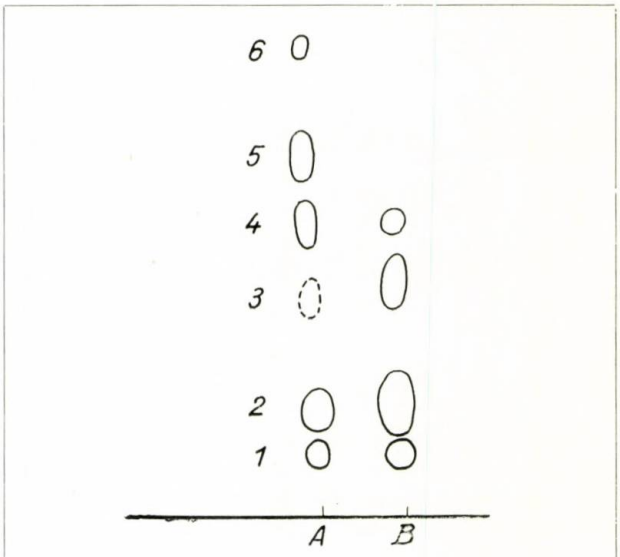


Fig. 3. Separarea prin cromatografie pe strat subțire a produselor de alchilare a fenolului cu nonenă. Eluant: benzen-amoniac conc. (100:20):
A — produs brut de alchilare; *B* — produs de alchilare separat prin distilare de dialchilfenoli.

Tabela 1

VALORILE R_f ALE ETALOANELOR DE BUTILFENOLI ȘI ALE PRODUSELOR DE ALCHILARE A FENOLULUI CU NONENĂ. ELUANT: BENZEN-AMONIAC CONC. (100:20)

Nr. crt.	Denumirea substanțelor, respectiv nr. spoturilor necunoscute	R_f
1	*p*-terț-butilfenol	0,18
2	*o*-terț-butilfenol	0,48
3	2,4,6-tri-terț-butilfenol	0,78
4	2,6-diterț-butilfenol	0,78
5	spotul nr. 1 (fenoli)	0,10
6	spotul nr. 2	0,18
7	spotul nr. 3	0,38
8	spotul nr. 4	0,50
9	spotul nr. 5	0,63
10	spotul nr. 6	0,81

Obținerea spectrelor în infraroșu pentru produsele de alchilare ale fenolului cu nonenă separate prin cromatografia de strat subțire

Aparatură. Condiții de lucru

Spectrofotometru SP 200 G cu accesorii, firma Pye Unicam Anglia, cu dublu fascicul, rețea, program de energie automat. Domeniul de înregistrare 650—1000 cm^{-1} și 1600—2000 cm^{-1}. Viteză de exploatare medie. Rezoluție peste 1 cm^{-1} la 1000 cm^{-1}. Cuve demontabile cu geamuri de clorură de sodiu, microcuve pentru soluții cu grosimea de 0,1 mm.

Modul de lucru

Se detașează de pe placa cromatografică preparativă, pe palierele anterior marcate la lampa de ultraviolet, sau prin developare parțială, spoturile respective și se introduc cantitativ în pahare Berzelius de 50 cm^3. Se adaugă apoi circa 12—20 cm^3 amestec de eluție (benzen saturat cu amoniac) și suspensia

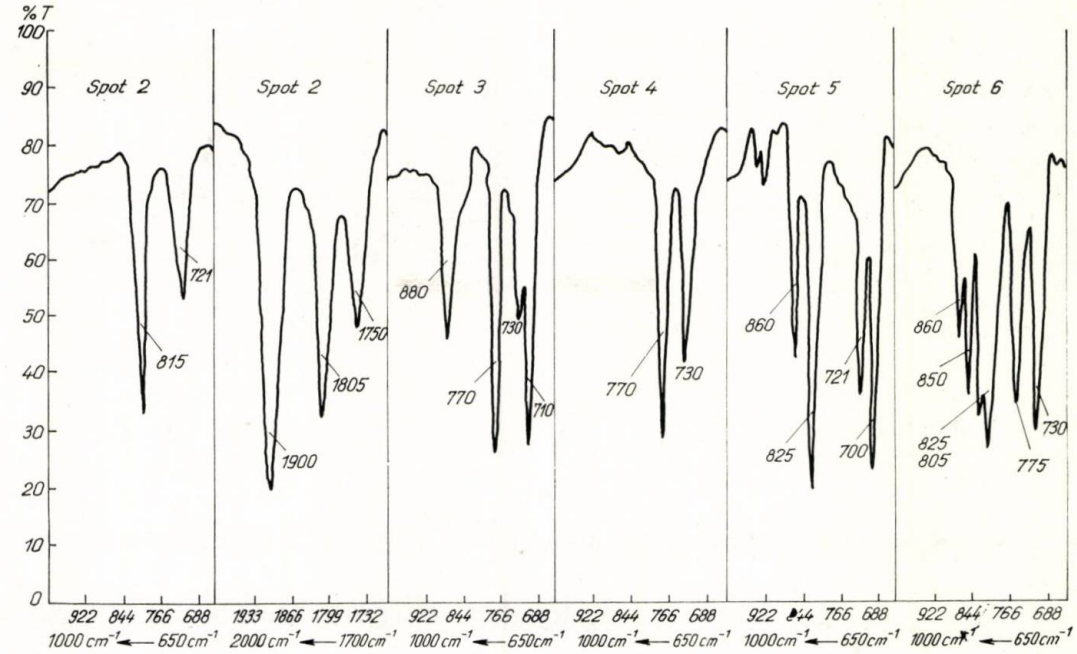


Fig. 4. Spectrele în IR ale produselor de reacție dintre fenol și nonenă în domeniul 650—1000 cm^{-1} și 1600—2000 cm^{-1}:

a — spotul **2**, peliculă pe geam de clorură de sodiu; *b* — spotul **2**, soluție 10% în tetraclorură de carbon; *c* — spotul **3**, soluție solidă 1% în bromură de potasiu; *d* — spot **4**, peliculă pe geam de clorură de sodiu; *e* — spot **5**, soluție solidă 1% în bromură de potasiu; *f* — spotul **6**, soluție solidă 1% în bromură de potasiu.

se agită periodic timp de cîteva ore. Se filtrează în pahare de 50 cm^3 tarate în prealabil, se spală de cîteva ori creuzetul filtrant cu mici porțiuni de eluant pentru a evita pierderile de produs la filtrare și apoi filtratul se evaporă pe baie de apă pînă la o greutate constantă a paharului.

În funcție de cantitatea reziduului obținut, folosind, fie tehnica pastilării în bromură de potasiu, fie tehnica soluțiilor în solvenți adecvați domeniului ales, se obțin spectrele IR ale substanțelor separate.

Rezolvarea spectrelor obținute s-a făcut folosind domeniul vibrațiilor de deformare în afară de plan a legăturii carbon-hidrogen din nucleul aromatic (650—1000 cm^{-1}) și a armonicilor acestora din domeniul (1600—2000 cm^{-1}). Frecvențele acestor vibrații sînt independente de natura substituenților din nucleu aromatic [17, 18], dar depind de poziția în nucleu, respectiv de numărul legăturilor carbon-hidrogen adiacente sau neadiacente din nucleu (fig. 4).

Astfel spectrul spotului 2 are la 815 cm^{-1} o bandă intensă, iar în domeniul 680—710 cm^{-1} nu apare nici un fel de absorbție.

Structura 1,3-disubstituită este exclusă aici. Rămîne în discuție doar structura 1,4-disubstituită și 1,2,4-trisubstituită. Diferențierea acestor structuri posibile se poate face în condiții maxime fie prin studierea domeniului 1600—2000 cm^{-1}, sau, pentru compușii trisubstituiți nesimetric, se poate folosi banda de intensitate medie determinată de atomul de hidrogen liber dispus între cei doi substituenți (860—900 cm^{-1}). Cum, în cazul nostru, această bandă nu apare, din discuție se poate elimina prezența structurii 1,2,4-trisubstituite. Studiul spectrului în domeniul 1600—2000 indică cu certitudine prezența structurii 1,4-disubstituite pentru spotul **2**.

Spotul **3**, foarte redus din punct de vedere cantitativ, a impus efectuarea unor cromatograme suplimentare. Spectrul produsului eluat indică două absorbții de intensitate medie; prima la 770 cm^{-1}, a doua la 710 cm^{-1}, posibile pentru structurile aromatice 1,3-disubstituite sau 1,2,3-trisubstituite. Prezența benzii de absorbție de la 880 cm^{-1} elimină a doua variantă. De asemenea prezența benzii de la 770 cm^{-1} elimină posibilitatea structurilor 1,2,4 sau 1,3,5-trisubstituite sau chiar a structurii monosubstituite. Se poate deci confirma și în acest caz prezența structurii 1,3-disubstituite.

Spectrul spotului **4**, prin banda de la 770 cm^{-1}, indică cu certitudine prezența structurii 1,2-disubstituite. Prezența benzii de la 725 cm^{-1}, specifică lanțurilor metilenice, este o dovadă, în plus, a acestui fapt. Banda de absorbție slabă de la 710 cm^{-1} se datorește urmelor de produs caracteristice spotului **3**.

Spectrul spotului **5** prin benzile sale de intensitate medie de la 825 cm^{-1} (datorită a doi hidrogeni adiacenți) și 860 cm^{-1} (datorită unui hidrogen izolat) face posibilă existența structurii aromatice 1,2,4-trisubstituită.

În sfîrșit, spectrul spotului **6** a generat cele mai multe probleme, dat fiind faptul că produsul a putut fi izolat în cantități mici. Prin eluări repetate s-a putut înregistra spectrul a cărui interpretare conduce la structura aromatică 1,2,6-trisubstituită.

Concluzii

Folosind cromatografia în strat subțire și spectroscopia în IR s-a putut dovedi că la alchilarea fenolului cu nonenă, în cataliza acidă, s-au obținut următoarele substanțe: orto-, meta-, para-nonilfenol alături de 1,2,4 și 1,2,6 dinonilfenol.

Bibliografie

1. Munteanu, I., Halus, M., Teodorescu, V. şi Aldescu, S., Chimie analitică, **2**, 1972, p. 140.
2. Vitcă, V., Zaharia, M. şi Iohan, F., Revista de chimie, **17**, 1966, p. 425; C.A. 66, 10316 n, 1967.
3. Tamaş, V. P. şi Iohan, F., Cromatografia în strat subţire, Ed. tehnică, Bucureşti, 1971, p. 184.
4. Blinn, R. C., J. Assoc. Offic. Agric. Chem. **46**, 1963, p. 952.
5. Dönges, K. şi Staib, W. J. Chromatog. **8**, 1962, p. 25.
6. Goenechea, S., Diese Z. **225**, 1967, p. 30.
7. Mc. Coy, R. N. şi Fiebig, E. C., Anal. Chem. **37**, 1965, p. 593.
8. Nash, N., Allen, P., Bevenue, A. şi Beckman, H., J. Chromatog. **12**, 1963, p. 421.
9. Payne, W. R. şi Coy, W. S. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **49**, 1966, p. 989.
10. Rice, D. D. Anal. Chem., **39**, 1967, p. 1 906.
11. Snavely, M. K. şi Grasselli, J. G., Dev. in Applied Spectroscopy **3**, 1964, p. 119.
12. Witte, K. şi Dissinger, O. J. Chromatog. **28**, 1967, p. 413.
13. Duthie, H. A. şi Patton, S. J. Jipid. Res. **6**, 1965, p. 320.
14. Krohmer, P. şi Kemmer, R. Z. Analyt. Chem. **243**, 1968, p. 80.
15. Stahl, E., Dunschicht chromatographie, Springer Verlag, 1962, p. 360.
16. Szász, Gy., Papir kromatografiá és vékonyréteg Kromatográfia, Medicina Könyokiadó, Budapest, 1964, p. 154.
17. Bellamy, L. J. The Infrared Spectra of Complex Molecules, Londra, Methuen Co., 1959, p. 65, 73.
18. Avram, M. şi Mateescu, Gh. D. Spectroscopia în infraroşu, aplicaţii în chimia organică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 271.

◇ ◇ ◇

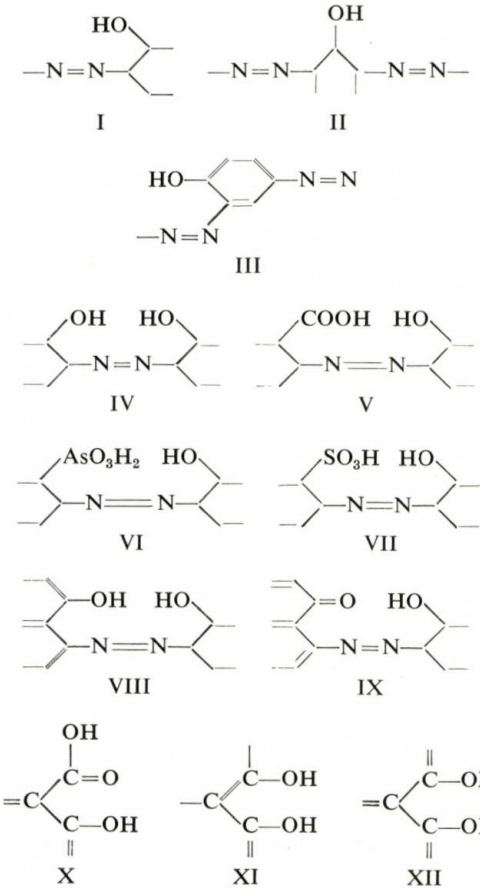
G. E. Baiulescu şi Viorica Nistreanu

Studiul spectrofotometric al reacţiei Be (II) cu sarea disodică a acidului difenil-4,4'-bis(azosalicilic)

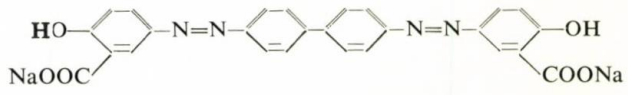
Pentru determinarea spectrofotometrică a Be(II) s-au utilizat numeroşi reactivi organici.

În cadrul claselor de reactivi organici cu care Be(II) dă reacţii de culoare, o importanţă deosebită a fost acordată coloranţilor azoici [1—21].

Toţi aceşti reactivi conţin una sau mai multe grupări analitice funcţionale de următoarele tipuri:



În lucrarea de faţă se studiază reacţia Be(II) cu sarea disodică a acidului difenil- 4,4'-bis (azosalicilic):



Reactivi

1. Sarea disodică a acidului difenil- 4,4'-bis (azosalicilic) a fost obţinută prin cuplarea benzidinei tetraazotate cu acid salicilic. Diazotarea benzidinei s-a făcut la o temperatură de 0—5°C în mediu de HCl cu $NaNO_2$.

S-a obţinut o soluţie galbenă de sare de diazoniu, care neutralizată cu Na_2CO_3 s-a introdus sub agitare continuă peste o soluţie alcalină de acid salicilic. A precipitat un produs de culoare maro-roşcat. După filtrare şi uscare la o temperatură de 60°C, reactivul a fost purificat prin recristalizare din amestec alcool etilic — apă în proporţie de 1: 1.

Puritatea reactivului a fost determinată prin analiză elementară şi cromatografie pe hîrtie.

S-a utilizat o soluţie apoasă de reactiv de concentraţie 0,1%.

2. Soluţia de $BeCl_2$ cu un conţinut de 19 μg Be(II)/cm³ a fost obţinută prin dizolvare de beriliu metalic spectral pur „Johnson Matthey" în HCl concentrat.

3. Soluţii tampon de *p*H-uri cuprinse între 1.2–12,5 obţinute cu diferite amestecuri tampon.

4. Soluţie de gelatină de concentraţie 0,1%

5. Soluţie de complexon III 0,01 M.

Aparatură

Spectrele de absorbţie au fost efectuate cu un spectrofotometru Beckman model DB cu înregistrare, iar măsurătorile de absorbţie cu un spectrofotometru VSU 2 -G cu cuve de 1 cm.

Modul de lucru

Soluțiile de lucru au fost făcute în baloane cotate de 25 cm^3 în care s-au pipetat cantități cuprinse între 0,1—2 cm^3 clorură de beriliu; între 1—10 cm^3 reactiv și între 5—15 cm^3 soluție de diferite *p*H-uri pentru a se stabili condițiile optime de reacție.

Studiul influenței pH-ului asupra extincției

Folosind soluții tampon cu *p*H-uri cuprinse între 1,2—12,5 s-au tras următoarele concluzii: la *p*H-uri mai mici decît 6 nu se poate lucra deoarece reactivul este insolubil; la *p*H = 7 obținut cu soluție tampon de fosfat, precipită fosfatul de beriliu; la *p*H = 9, beriliu precipită ca $Be(OH)_2$ care se dizolvă, formînd ioni $[Be(OH)_4]^{2-}$ la *p*H-uri mai mari de 10,8.

Din aceste cauze s-a ales pentru determinarea spectrofotometrică a Be(II) cu acest reactiv un *p*H = = 8 obținut cu un amestec tampon format din $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ cu HCl.

Deoarece reactivul formează cu Be(II) un precipitat la *p*H-uri cuprinse între 6—12,5, pentru a împiedică precipitarea se adaugă o soluție de gelatină 0,1% ca stabilizator.

Studiul influenței cantității de soluție tampon asupra extincției

În figura 1 sînt reprezentate grafic variațiile extincției cu cantitatea de soluție tampon cu *p*H = 8 utilizată. Se constată că valoarea maximă a extincției se obține la utilizarea unei cantități de 10 cm^3 de soluție tampon.

Studiul influenței cantității de reactiv asupra extincției

În urma determinărilor făcute s-a constatat că extincția scade cu creșterea cantității de reactiv și, de asemenea, nu mai respectă legea Lambert-Beer. De aceea s-a considerat că volumul de 2,5 cm^3 soluție reactiv 0,1% este optim pentru condițiile de lucru.

Studiul variației extincției în funcție de lungimea de undă

În figura 2 sînt date spectrele de absorbție ale reactivului și ale compusului său cu Be(II).

La examinarea acestor spectre de absorbție se constată că λ = 450 nm este cea mai indicată pentru determinarea Be(II) la această lungime de undă compusul avînd maximul de absorbție.

Studiul variației extincției în funcție de concentrația în beriliu

În figura 3 se dă variația extincției în funcție de cantitatea de beriliu conținută în probă. Se observă o dependență liniară, respectîndu-se legea Lambert-Beer.

Se constată că metoda permite determinarea beriliului între limitele 0,01—0,45 μg Be(II)/cm^3.

Studiul variației extincției în timp

Din figura 4 se vede că extincția variază în timp, stabilizîndu-se abia după 4 ore. Pentru a micșora timpul de lucru, soluțiile au fost încălzite timp de

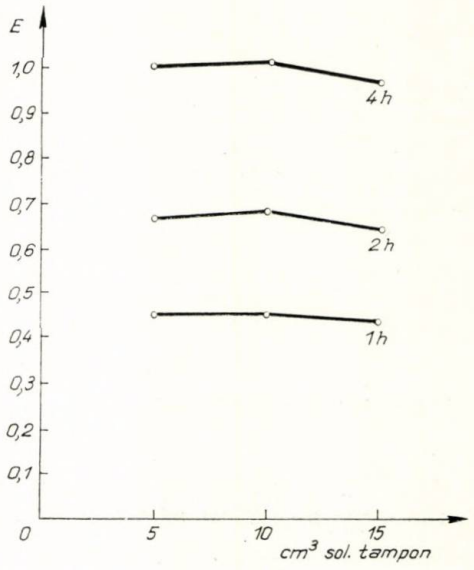


Fig. 1. Variația extincției cu cantitatea de soluție tampon.

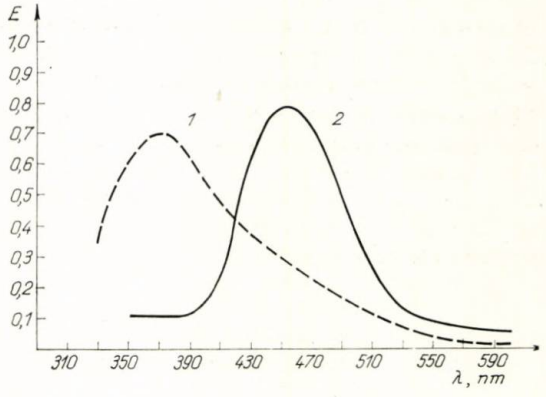


Fig. 2. Spectre de absorbție: *1*— . . . . reactiv; *2* — compus.

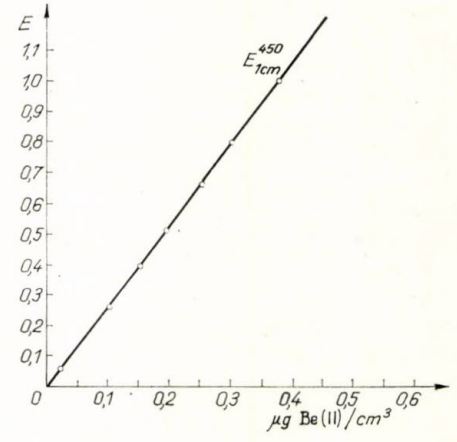


Fig. 3. Variația extincției cu cantitatea de Be(II).

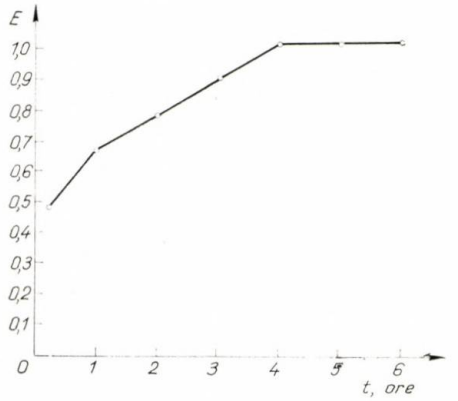


Fig. 4. Variația extincției în timp.

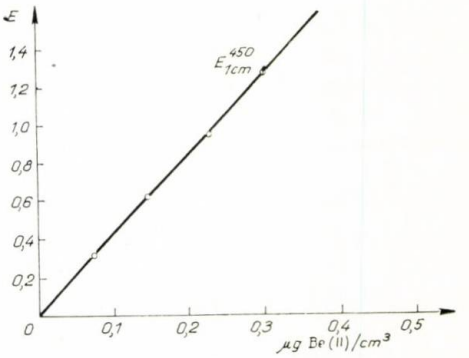


Fig. 5. Variația extincției cu cantitatea de Be(II) în prezență de complexon III.

5 min, după răcire extincția avînd valoarea maximă, egală cu extincția obținută după 4 ore fără încălzire.

Determinarea spectrofotometrică a Be(II) în prezența altor elemente

Deoarece unele dintre cele mai utilizate aliaje de beriliu sînt bronzurile cu beriliu în a căror compoziție intră Cu, Co, Ni, s-au făcut determinări ale Be(II) în prezența acestor elemente și, de asemenea în prezență de Al și Fe.

Determinările Be(II) în prezența acestor elemente s-a făcut atît în absența, cît și în prezența unui agent de mascare, și anume complexon III.

Măsurătorile extincției s-au făcut la $\lambda = 450$ nm în condițiile stabilite mai înainte.

Din examinarea rezultatelor obținute s-a constatat că fără a se utiliza agent de mascare, Be(II) se poate determina în prezența acestor elemente pînă la următoarele rapoarte:

Be: Cu = 1 : 6
Be: Al = 1 : 2,5
Be: Fe = 1 : 10
Be: Ni = 1 : 25
Be: Co = 1 : 10

În continuare s-a lucrat cu o soluție de complexon III 0,01 M. La adăugarea acestei soluții extincția soluției de Be(II) crește și această creștere este constantă, nedepinzînd de cantitatea de complexon III adăugată.

Lucrînd cu 5 cm³ de soluție de complexon III și studiind variația extincției în funcție de cantitatea de Be(II) se constată că legea Lambert-Beer se respectă, trăgîndu-se concluzia că între Be(II), reactiv și complexon III se formează un compus triplu, ceea ce face ca sensibilitatea metodei să crească permițînd determinarea Be(II) între 0,005—0,30 μg Be(II)/cm³ (fig. 5).

Folosind agentul de mascare, Be(II) se poate determina în prezența elementelor de mai sus pînă la următoarele rapoarte:

Be: Cu = 1 : 25
Be: Al = 1 : 15
Be: Fe = 1 : 35
Be: Ni = 1 : 60
Be: Co = 1 : 21

Determinarea raportului stoechiometric și a constantei de instabilitate

Pentru determinarea raportului stoechiometric și a constantei de instabilitate s-a folosit metoda variațiilor continue a lui J o b [22].

Raportul de combinare determinat prin utilizarea acestei metode este Be: R = 2: 1, iar valoarea medie a constantei de instabilitate a compusului este de $3{,}4 \times 10^{-4}$ ceea ce indică o stabilitate medie.

Concluzii

Pe baza studiului grupărilor analitice funcționale pentru Be(II) s-a sintetizat și utilizat drept reactiv de mare sensibilitate (0,01—0,45 μg Be(II)/cm³), sarea disodică a acidului difenil-4,4'-bis(azosalicilic).

Reactivul prezintă, de asemenea, o selectivitate corespunzătoare.

Bibliografie

1. L u k i n, A., Z a v a r i h i n a, B. B., Zh. Anal. Khim., **XI**, 1956, p. 373.
2. K a r a n o v i c i, G. G., Zh. Anal. Khim., **XI**, 1956, p. 400.
3. K u z n e ț o v, V. I., B a l ș a c o v a, L. I., Zh. Anal. Khim., **XVIII**, 1963, p. 160.
4. K u z n e ț o v, V. I., Zh. Anal. Khim., **X**, 1955, p. 276.
5. A d a m o v i c i, L. P., D i d e n k o, R. S., Trudî himiceskovo faculteta i naucino isledovatelskovo instituta himii Harcovscova gosudarstenovo universiteta im. M. A. Gorkovo, **12**, 1954, p. 195.
6. S t r a s s, W., O s b o r n, G. H., J. Soc. Chim. Ind., **63**, 1944, p. 249.
7. M a j u n d a r, A., S a v a r i a r, G., Zh. Anal. Khim., **176**, 1960, p. 170.
8. K a l i n c e n k o, L. P., S t a h o v, I. R., Zavod. Lab., **24**, 1958, p. 221.
9. P o p a, Gr., N e g o i u, D., V a s i l e s c u, C., Acad. R.S.R., Studii și cercetări de chimie, **9**, 1961, p. 629.
10. W o o d, J. H., Mikrochim. Acta, **11**, 1955, p. 139.
11. F r i m, F. S., S i l o v, G. I., Tr. po himii i him tehnol., **2**, 1958, p. 405.
12. M a j u n d a r, A., C h a t t e r j e e, A., Zh. Anal. Khim., **202**, 1964, p. 323.
13. P o p a, Gr., B a i u l e s c u, G., B ă r b u l e s c u, N., I l i e, V., Acad. R.P.R., Studii și cercetări de chimie, **XXI** fasc. 2 1963, p. 291.
14. N e v e r o v s c h i, E., Rev. Brasil Quim. **63**, 1967, p. 331.
15. C e r c a s o v, A. I., A l i k o v, N.M., K a z a k o v, B. I., Fiz. — Khim. Issled. Prir. Sorbentov. Riada Anal. Sist. **2**, 1967, p. 102.
16. A d a m o v i c i, L. P., V u V a n N y a n, Zh. Anal. Khim. **XXIII**, nr. 7, 1968, p. 994.
17. D z h i y a n b a e v a, R. K h., T a l i p o v, S h. T., Nauk. Tr., Tashkent Gos. Univ. **284**, 1967, p. 36.
18. H o r i n c h i, Y o s h i z o, N i s h i d a, H i r o s h i, Bunseki Kagaku, **18**, nr. 2, 1969, p. 180.
19. T a l i p o v, S h. T., K h a d u v a, L. A., Khim. Khim. Tekhnol., **14**, nr. 3, 1971, p. 343.
20. B a s a r g i n, N. N., A k h a m d l i, M. K., Zavod. Lab., **37**, nr. 3, 1971, p. 269.
21. B a i u l e s c u, G., R u s u, V., Lucrările celei de a III-a Conferinte Naționale de Chimie Analitică, **III**, 1971, p. 47—51.
22. J o b, P., Anal. Chem., **10**, 1928, p. 113.

M. Rocsin şi M. G. Plauchithiu*

Determinarea intraeritrocitară a electroliţilor (sodiu, potasiu şi calciu) prin metoda fotometriei de flacără

Dificultăţile ivite în cazul determinării metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase prin metode chimice clasice, mai ales cînd acestea se găsesc în cantităţi mici, au orientat cercetările spre metode mai sensibile, rapide, selective şi precise printre care se înscrie şi fotometria de flacără [1]. Această metodă şi-a găsit o largă aplicare în biologie şi medicină deoarece la probele de analizat se găsesc în majoritatea cazurilor în cantităţi mici ionii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase [2]. Tehnica descrisă în cele ce urmează permite dozarea uşoară a ionilor de sodiu, potasiu şi calciu în microprobe eritrocitare, datorită creşterii sensibilităţii metodei prin adaos de soluţie butanolică 5%.

Partea experimentală

Aparatură

S-a lucrat cu un fotometru de flacără model III Carl Zeiss Jena, folosind aer comprimat şi acetilenă.

Reactivi

— N-butanol pentru cromatografie (E. Merck), din care s-a preparat o soluţie 5% în apă distilată.

— EDTA—Na_2, (p.a. Austranal), din care s-a preparat o soluţie 0,78% folosind ca solvent o soluţie de butanol în apă distilată 5%.

— Amoniac soluţie concentrată p.a., (I.I.S. Reactivul) din care s-a preparat o soluţie cu o concentraţie de NH_4OH 20% în apă-butanol 5%.

— Acid tricloracetic (TCA) (p.a., E. Merck) din care s-a preparat o soluţie 10% folosind ca solvent apă-butanol 5%.

— Heparină fiole a 5000 U.I. (Biofarm).

Soluţiile standard au fost preparate din:

— NaCl p.a., (Austranal) din care s-a preparat o soluţie în apă butanol 5% cu concentraţie de 1 mg Na^+/ml.

— KCl p.a., (I.I.S. Reactivul), din care s-a preparat o soluţie în apă-butanol 5% cu o concentraţie de 1 mg K^+/ml.

— $CaCO_3$ p.a. sicc. (E. Merck) *

— HCl p.a. conc. (UCB-Belge).

Observaţie: Soluţia standard de $CaCl_2$, 10^{-1} mg Ca^{2+}/ml, a fost preparată din 0,2497 g $CaCO_3$ p.a. sicc. la care s-a adăugat cantitatea echivalentă de HCl 10% [1]. După terminarea reacţiei se aduce la 1000 ml cu o soluţie de apă butanol 5%.

* Catedra de farmacologie—Institutul de Medicină—Timişoara.

Modul de lucru

Micrometoda propusă utilizează pentru dozarea sodiului, potasiului şi calciului o cantitate de 0,2 ml eritrocite obţinute în urma centrifugării sîngelui uman recoltat pe heparină (10 U.I/ml sînge) la 900 g timp de 15 min. Se procedează la hemolizarea acestei cantităţi în 5,8 ml apă-butanol 5% şi se înlătură proteinele prin adaos de 4 ml soluţie acid tricloracetic (TCA) 10% [3, 4, 5, 6, 7]. Se centrifughează proba din nou la 900 g timp de 15 min. O alicotă din supernatant este folosită pentru citirea sodiului şi potasiului la fotometrul de flacără.

La 2 ml din acelaşi supernatant se adaugă 0,2 ml soluţie NH_4OH 20%, şi apoi 0,6 ml soluţie EDTA 0,78% [1]. Soluţia rezultată este folosită pentru dozarea calciului [8, 9, 10, 11].

Avînd în vedere concentraţiile intraeritrocitare mici de sodiu şi calciu, concentraţii ce scad, pînă la aproximativ $7 \cdot 10^{-3}$ mg/ml respectiv $4 \cdot 10^{-4}$ mg/ml, prin diluţiile efectuate pînă la etapa finală de citire la fotometru, s-a căutat să se crească sensibilitatea metodei clasice prin adaos de butanol 5% în apă. Creşterea sensibilităţii prin acest adaos a fost pusă în evidenţă prin determinarea punctului de întoarcere a flăcării [1, 2]. Studiile au fost efectuate utilizînd în paralel soluţii de clorură de sodiu şi clorură de potasiu în apă distilată şi în apă-butanol 5%. În cazul calciului s-au cercetat comparativ: soluţii de clorură de calciu în apă, soluţii de clorură de calciu în apă-butanol 5%, soluţii de clorură de calciu în apă cu EDTA disodic 0,78% şi soluţii de clorură de calciu în apă-butanol 5% plus EDTA disodic 0,78%. Autorii menţionează că în toate experimentele efectuate s-au utilizat concentraţii identice de sodiu, potasiu şi calciu, presiuni ale aerului identice, sensibilităţi identice, iar valorile pentru care s-au făcut calculele pentru aprecierea rezultatelor corespund presiunilor ale optime acetilenei stabilite cu ajutorul curbelor de întoarcere.

Rezultate şi discuţii

Datele obţinute în urma studiului efectuat privitor la creşterea sensibilităţii metodei de determinare a sodiului, potasiului şi calciului ne indică o creştere a valorilor citite la fotometrul de flacără faţă de soluţiile substanţelor cercetate în apă distilată după cum urmează:

— de aproximativ 1,6 ori pentru soluţia NaCl în apă-butanol 5% (fig. 1);

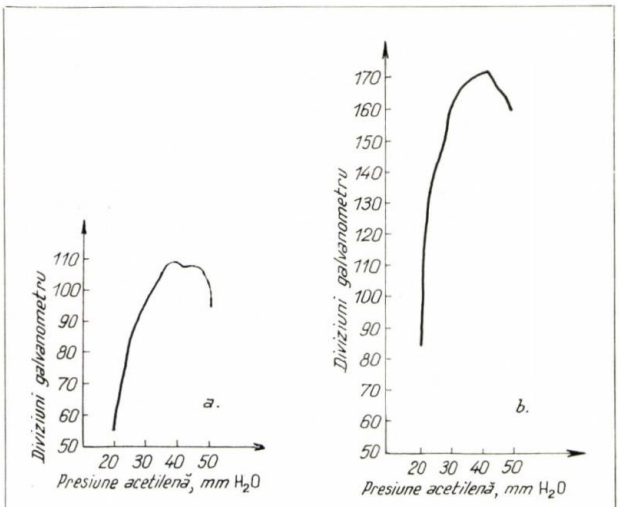


Fig. 1:

a — soluție NaCl în apă (concentrație $Na^+ = 10^{-2}$ mg/ml); *b* — soluție NaCl în apă + 5% butanol (concentrație $Na^+ = 10^{-2}$ mg/ml).

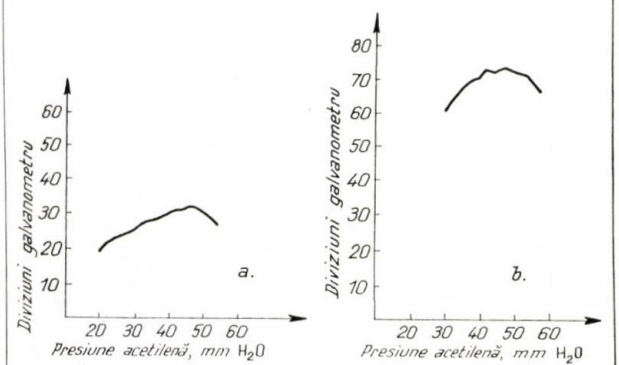


Fig. 2:

a — soluție KCl în apă (concentrație $K^+ = 10^{-2}$ mg/ml); *b*—soluție KCl în apă + 5% butanol (concentrație $K^+ = 10^{-2}$mg/ml).

— de aproximativ 2,5 ori pentru soluția KCl în apă-butanol 5% (fig. 2);

— de aproximativ 2 ori pentru soluția $CaCl_2$ în apă-butanol 5% (fig. 3);

— de aproximativ 1,7 ori pentru soluția de $CaCl_2$ în apă-distilată ce conține EDTA—Na_2 0,78% (fig. 3);

— de aproximativ 3,7 ori pentru soluția de $CaCl_2$ în apă-butanol 5% ce conține și EDTA—Na_2 de 0,78% (fig. 3).

În afară de faptul că soluția de apă-butanol determină o creștere a sensibilității metodei de utilizare, ea favorizează și viteza de hemoliză a eritrocitelor.

Pentru a evita înfundarea capilarului de absorbție a fotometrului de flacără este necesar să se înlăture proteinele eritrocitare prin precipitare cu TCA. Deoarece valorile absolute în fotometria de flacără sînt modificate de prezența acizilor în soluție [1] s-a introdus și în toate soluțiile etalon aceeași proporție de TCA ca și în probe.

Ținînd cont de particularitatea descrisă anterior și de faptul că EDTA complexează calciul la un *p*H alcalin [12] în cazul dozării acestui ion s-a procedat la corectarea aciditații soluțiilor etalon și a probelor respective prin adaos de hidroxid de amoniu 20%; *p*H-ul final obținut atît din soluțiile etalon, cît și în probe a fost în jur de 7,5. Atenția autorilor s-a îndreptat în special asupra ionului calciu deoarece acesta se găsește în eritrocit de aproximativ 10 ori mai puțin decît ionul de sodiu și de circa 100 de ori mai puțin decît ionul de potasiu.

Micrometoda descrisă a permis obținerea unor bune rezultate după cum urmează:

— Dozarea sodiului intraeritrocitar s-a efectuat la 21 de subiecți sănătoși. Rezultatul obținut este de $36{,}6 \pm 10{,}5$ mg $Na^+/100$ ml eritrocit. Valoarea se încadrează între cele citate în literatură [13, 14, 15].

— Dozarea potasiului intraeritrocitar s-a efectuat la 34 subiecți sănătoși. Rezultatul obținut este de $382{,}1 \pm 26{,}1$ mg $K^+/100$ ml eritrocit și se încadrează între valorile normale citate în literatură [13, 16, 17, 18].

Determinarea calciului intraeritrocitar s-a efectuat la un număr de 16 subiecți sănătoși. Rezultatul obținut este de $3{,}09 \pm 1{,}13$ mg $Ca^{2+}/100$ ml eritrocit. Și această valoare se înscrie între valorile normale indicate în literatură [19, 20].

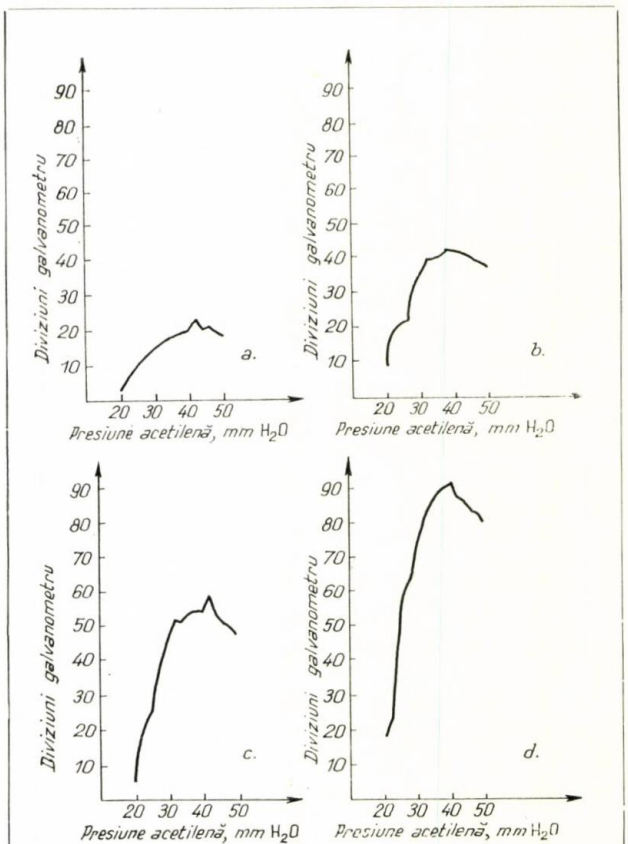


Fig. 3:

a — soluție $CaCl_2$ în apă (concentrație $Ca^{++} = 10^{-3}$ mg/ml); *b*— soluție $CaCl_2$ în apă + soluție EDTA 0,78% (concentrația $Ca^{++} = 10^{-3}$ mg/ml); *c* — soluție $CaCl_2$ în apă + 5% butanol (concentrație $Ca^{++} = 10^{-3}$ mg/ml); *d* — soluție $CaCl_2$ în apă + 5% butanol + soluție EDTA 0,78% (concentrație $Ca^{++} = 10^{-3}$ mg/ml).

Rezultatele prezentate mai sus s-au calculat după relația:

$$R = \overline{X} \pm t \cdot s_m, \text{ [21, 22, 23, 24]} \qquad \text{(a)}$$

în care:

R este rezultatul;
$\overline{X}$ — media aritmetică a determinărilor;
t — parametrul lui Student (t) corespunzător unui prag de semnificație de 1%. Valoarea sa a fost luată din tabele în funcție de numărul gradelor de libertate

$$s_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X_i - \overline{X})^2}{n(n-1)}}$$

în care:

s_m este eroarea medie pătratică a mediei de selecție;
n — numărul determinărilor.

Pentru Na^+ și Ca^{2+} valorile determinate au fost corectate în funcție de concentrația ionilor din plasmă, determinată în mod asemănător pentru fiecare probă în parte, avînd în vedere că plasma restantă intraeritrocitară — ce rămîne printre eritrocite după centrifugare — în condițiile experimentale este de 13,5% [25].

Operațiile matematice necesare au fost efectuate cu un calculator de birou tip Felix CE-32 *.

Concluzii

Este indicată folosirea în determinările de sodiu și potasiu cu ajutorul fotometriei de flacără, a soluției butanolice cu o concentrație de 5% ce permite punerea în evidență în bune condițiuni a unor concentrații de pînă la 10^{-3} mg Na^+/ml și de 10^{-3} mg K^+/ml.

Folosirea soluției butanolice în combinație cu EDTA disodic la un pH cît mai apropiat de pH = 8 permite evidențierea ionilor de calciu pînă la o concentrație de 10^{-4} mg/ml prin fotometria de flacără.

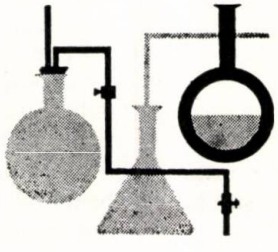
Este absolut necesar ca atît probele, cît și soluțiile folosite pentru trasarea curbelor etalon să conțină substanțe identice în aceleași proporții și să respecte celorlalți parametri de care depind, în general dozările în spectrofotometria de flacără (presiuni de aer, acetilenă în funcție de curba de întoarcere pentru fiecare element de dozat filtru adecvat etc.).

Rezultatele obținute în urma citirii probelor provenite din eritrocit să fie corectate ținîndu-se seama de cantitatea ionului respectiv în plasmă și de valoarea plasmei restante intereritrocitare.

* Calculatorul a fost pus la dispoziție de către Catedra de electronică, automatică și măsuri electrice a Inst. Politehnic, Timișoara (Șef de catedră prof. dr. ing. Pop Eugen).

Bibliografie

1. Baiulescu, G., Metode fizice de analiză în chimia analitică, **1**. Ed. CDICP, 1970.
2. Rocsin, M., Plauchithiu, M. G. și Gligor, V., Lucrări practice de farmacologie Lito I. M. Timișoara **II**, 1970, p. 150.
3. Baginski, E., Zak, B., Clin. Chim. acta **5**, 1960, p. 834.
4. Born, G. V. R., Biochem, J., **68**, 1958, p. 695.
5. Korzenovsky, M., Werkman, C. H., Biochem J., **57**, 1954, p. 343.
6. Lowry, O. H., Lopez, J. A., J. Biol. Chemistry, **162**, 1946, p. 421.
7. Schneider, W. C., J. Biol. Chemistry, **161**, 1945, p. 293.
8. Puffeles, M., Nessim, N. E., Analytica chimica acta, **20**, 1959, p. 38.
9. Dulce, H. J., Analyt. chem. **27**, 1955, p. 643.
10. Ikeda, S., Sci. rep. res. inst. Tohoku univ. Ser. A. 7. 1955, p. 575.
11. Davis, S., J. Biol. Chemistry **216**, 1955, p. 643.
12. Přibil, R., Complexionii în chimia analitică, București, Ed. tehnică, 1961, p. 202.
13. Harris, J. W. și Kellermeyer, R. W., The red cell. Production, metabolism, destruction: normal and abnormal, Cambridge Massachusetts, Harvard University Press, 1970.
14. Whittam, E., Transport and difuusion in red blood cells, London, Edward Arnold Publishers, 1964.
15. McCance, R. A. și Widdowaon, E. M., Clin. Sci. **15**, 1956, p. 409.
16. Hald, P. M., J. Biol. Chemistry, **163**, 1946, p. 429.
17. Overman, R. R. și Davis, A. K., J. Biol. Chemistry **168**, 1947, p. 641.
18. Widdowson, E. M. și McCance, R. A., Clin. Sci. **15**, 1956, p. 361.
19. Sobel, A. E., Kraus, G. și Kramer, B., J. Biol. Chemistry **140**, 1946, p. 501.
20. Harrison, D. G. și Long, C., J. Physiol **199**, 1968, p. 367.
21. Ancuța, M., Moise, Gh. și Nistor, F., Îndreptar de lucrări practice și stagii de medicină socială și biostatică, Fascicola 1, Lito I. M. Timișoara, 1970.
22. Mureșan, P., Metode matematice în clinică, laboratoare și ocrotirea sănătății, București, Ed. medicală, 1970.
23. Rottenberg, Fl., Nagy, I., Plauchithiu, M. G., Mihalaș, Gh. I. și Bînzaru, T. Lucrări de biofizică, Lito I. M. Timișoara, 1969.
24. Steinbach, M., Prelucrarea statistică în medicină și biologie, București, Ed. Academiei R.S.R., 1961.
25. Rocsin, M. și Plauchithiu, M. G., Timișoara medicală, 18, 1973, p. 247.



C. Pătroescu, Anca Taşcă şi Maria Cojocaru

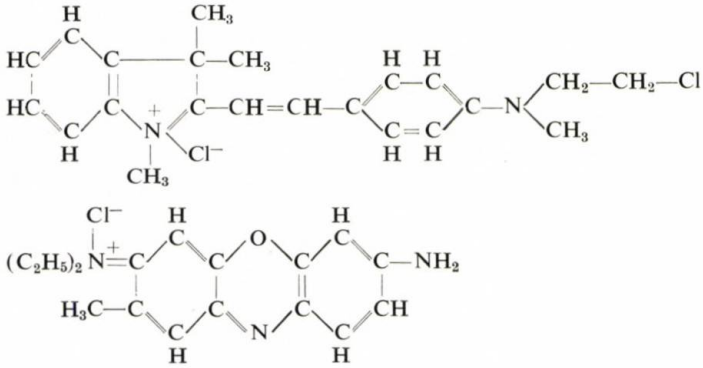
Metode extractiv—spectrofotometrice pentru determinarea fierului din ape minerale

În lucrare se stabilesc condiţiile optime ale reacţiilor dintre ionul Fe(III) şi coloranţii organici bazici, Astrazon Roza FG şi Albastru de Brillant Crezil, în vederea utilizării acestora ca metode extractiv-spectrofotometrice pentru determinarea fierului din ape minerale.

În literatura de specialitate se întîlnesc multe metode pentru determinarea fierului din ape de diferite proveniențe, dar pentru estimarea cantitativă a fierului din apele minerale, numărul metodelor spectrofotometrice este destul de limitat [1—7].

În prezenta lucrare se studiază reacţiile dintre ionul Fe(III) şi coloranţii, Astrazon Roza FG (I) şi Albastru de Brillant Crezil (II).

Formule reactivi



(I)

(II)

În mediu de acid clorhidric, ionul Fe(III) formează acidul tetracloroferic:

$$Fe^{3+} + 4HCl \rightleftarrows HFeCl_4 + 3H^+$$

Acidul complex reacţionează cu coloranţi organici bazici conducînd la compuşi de asociere:

$$[B_{org}]Cl + HFeCl_4 \rightleftarrows B_{org}[FeCl_4] + HCl$$

în care prin B_{org} s-a notat cationul colorantului.

Compuşii de asociere rezultaţi sînt instabili în mediu apos şi de aceea se stabilizează prin extracţie în solvenţi organici. Intensitatea coloraţiei fazelor organice este proporţională cu concentraţia fierului din soluţie şi deci adecvată pentru fotometrare.

Modul de lucru

Se utilizează următorii reactivi:

— alaun feric, soluţie în acid clorhidric dozată gravimetric. Din aceasta, prin diluare se obţin soluţii de concentraţie dorită;

— acid clorhidric, soluţie concentrată;

— colorant (I), soluţie apoasă 0,14%;

— colorant (II), soluţie apoasă 0,4%;

— solvent: benzen + metiletilcetonă (2: 1).

În pîlnii de separare se pipetează între 0,25 şi 2,00 ml soluţie de Fe(III), de concentraţie 6,2 μ g/ml. Se adaugă 2,5 ml HCl conc., 5 ml colorant (I) şi apă distilată pentru a completa volumul apos la 10 ml.

În aceleaşi condiţii se prepară şi o probă martor cu deosebirea că în locul soluţiei de fier se pipetează o soluţie apoasă de aceeaşi concentraţie în HCl ca şi soluţia de fier. Probele se agită puternic timp de un minut cu 10 ml solvent.

După separarea fazelor, extractele se fotometrează în cuve de 10 mm, la 530 nm sau pe filtrul nr. 5 al aparatului Pulrich.

Pentru colorantul (II) se procedează asemănător, cu deosebirea că se pipetează soluţie de fier de 25 μg/ml, se adaugă 4 ml HCl conc. şi 4 ml soluţie de colorant (II). Extincţia se examinează în cuve de 5 mm, la 630 nm sau pe filtrul nr. 7.

Stabilirea condiţiilor de reacţie

Influenţa lungimii de undă. În figura 1 se prezintă variaţia extincţiei în funcţie de lungimea de undă.

Din graficele acestei figuri se constată că extincţia este maximă la 530 nm pentru colorantul (I) şi la 630 nm pentru colorantul (II).

Influenţa aciditătii. Pentru experienţe s-a utilizat acidul clorhidric. Rezultatele se prezintă în figura 2.

Din figura 2 rezultă că aciditatea optimă este cuprinsă între 4 şi 6N HCl pentru colorantul (II) şi restrînsă la 3N HCl pentru colorantul (I). Din acest punct de vedere se poate afirma că metoda cu colorantul (II) este superioară metodei care utilizează colorantul (I).

Concentraţia colorantului. Variind concentraţia colorantului din soluţie s-au trasat graficele din figura 3.

Din graficele figurii 3 se observă că reacţiile decurg în condiţii optime cînd se realizează în soluţie o concentraţie de cel puţin $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ M colorant (I) şi cel puţin $6 \cdot 10^{-3}$ M colorant (II).

Influenţa solventului. Pentru experienţe s-au utilizat benzenul şi amestecuri formate din benzen + eter sau cetone, iar rezultatele se prezintă în tabela 1.

Tabela 1

VARIAȚIA EXTINCȚIEI ÎN FUNCȚIE DE SOLVENT

Solvent	Colorant (I) 12,4 μg Fe/10 ml $E^{1\ cm}_{530}$	Colorant (II) 25 μg Fe/10 ml $E^{0,5\ cm}_{630}$
Benzen	0,02	0,00
Toluen	0,02	—
Benzen + Eter (2:1)	0,03	0,00
Benzen + Acetonă (2:1)	0,55	0,35
Benzen + Metiletilcetonă (2:1)	0,92	0,55
Benzen + Izobutilmetilcetonă (2:1)	0,52	0,38
Benzen + Ciclohexanonă (2:1)	1,24	0,59

Din tabela 1 se constată că extractibilitatea maximă a compușilor de asociere are loc în amestecul format din benzen și ciclohexanonă în raportul 2: 1. Însă ciclohexanona are dezavantajul că extrage o cantitate prea mare de colorant liber făcînd dificilă examinarea extincției și din acest motiv s-a utilizat amestecul: benzen + metiletilcetonă (2: 1).

Variația extincției cu concentrația fierului. Experimentînd în condițiile modului de lucru, s-au trasat graficele de etalonare, care se prezintă în figura 4.

Din graficele figurii 4 se constată că legea Lambert-Beer se verifică între limitele 0,14—2,24 μg Fe/ml pentru colorantul (I) și între limitele 0,25—5 μg Fe/ml pentru colorantul (II). Coeficienții molari de extincție, exprimați în $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^2$ sînt 42.000 și respectiv 24.600.

Interferențe. S-au studiat interferențele pentru ionii trivalenți ai diferitelor metale și s-a constatat că interferă: Au(III), Ga(III) și Tl(III).

Analiza fierului din ape minerale

Reacțiile amintite au fost aplicate pentru determinarea fierului din cinci probe de ape minerale, aflate în comerț sub denumirile: Borsec, Silvana, Hebe, Malnaș și Dorna.

În acest scop, în fiecare sticlă de apă minerală s-au adăugat cîte 5 ml HCl concentrat pentru dizolvarea unor depuneri (hidroxizi metalici). După încetarea efervescenței s-au luat probe de 100 ml apă în pahare Berzelius. La fiecare probă s-au adăugat 2,5 ml soluție de fier cu titrul T_{Fe} = 0,0010 g/ml. S-au tratat probele cu cîteva picături de perhidrol pentru oxidarea Fe(II) la Fe(III) și s-au fiert 3—5 minute pentru eliminarea excesului de apă oxigenată. După răcire s-a constatat că volumul probelor scăzuse la 85 ml.

Respectînd condițiile optime de reacție, s-au luat cîte 0,25 ml probă de apă în cazul metodei cu Astrazon Roza FG și cîte 1 ml probă de apă pentru determinarea cu Albastru de Brillant Crezil. După examinarea extincției s-a sustras prin calcul cantitatea de fier adăugată inițial.

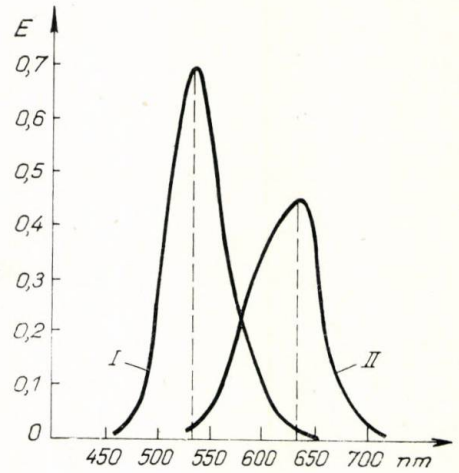


Fig. 1. Variația extincției cu lungimea de undă.

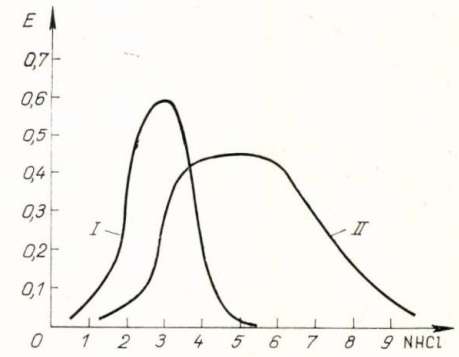


Fig. 2. Variația extincției cu concentrația acidului clorhidric.

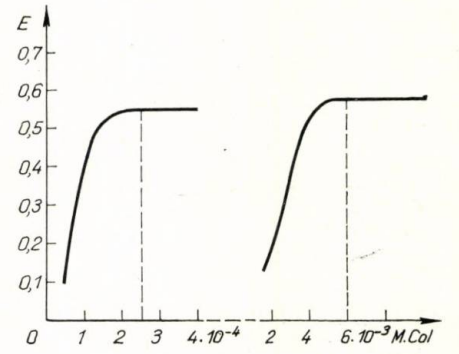


Fig. 3. Variația extincției cu concentrația colorantului.

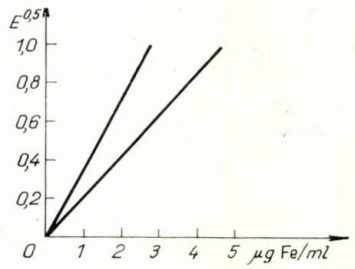


Fig. 4. Graficele de etalonare

Pentru a compara rezultatele, fierul din cele 5 sorturi de apă minerală s-a determinat prin reducere pe coloană Jonnes cu cadmiu electrolitic și apoi titrare cu soluție de $KMnO_4$ 0,1 N.

Rezultatele obținute experimental se prezintă în tabela 2.

Tabela 2

DETERMINAREA FIERULUI DIN APE MINERALE

Probe de apă	Fe determinat spectrofotom. mg/l		Fe determinat manganimetric mg/l	Diferențe mg/l	
	Col (I)	Col (II)		Col (I)	Col (II)
Borsec	12,00	12,54	12,94	—0,94	—0,40
Silvana	11,08	10,96	10,70	+0,38	+0,26
Hebe	13,85	14,03	14,06	—0,21	—0,03
Malnaș	11,08	11,38	11,83	—0,75	—0,45
Dorna	12,92	12,13	12,94	+0,02	+0,81

Concluzii

Din tabela 2 se constată că metodele spectrofotometrice propuse pentru determinarea fierului din ape minerale conduc la rezultate comparabile cu metodele volumetrice de analiză.

Bibliografie

1. Guenther, G., Fortschr. Wasserchem. Ihrer Grenzgeb., **5**, 305—12. 1967, p. ; C.A., 68, 16018 b 1968.
2. Schoeller, F., Gas, Wasser, Waerme, **23**, 1969, p. 79, C.A., 71, 33280 k, 1969.
3. Fadrus, H., Maly, I., Cesk. Hyg. **10**, 1965, p. 97, (Czech.); C.A. 63, 2746 c, 1965.
4. Fresenius, W., Schneider, W., Z. Anal. Chem., **209**, 1965, p. 340.
5. Nakashima, F., Sakai, K., Bunseki Kagaku, **11**, 1962, Engl., p. 73, C.A., 61, 10450 e 1964.
6. Wakimoto, S., Bunseki Kagaku, **10**, 968—71 1961; C.A., 68, 6573d 1963.
7. Takeuchi, T., Shijo, Y., Bunseki Kagaku, **14**, 930—4 1965; C.A., 67, 7704 z 1967.

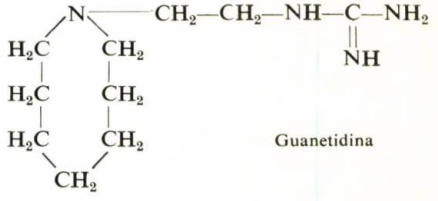
* * *

I. Grecu și M. Bojiță

CERCETĂRI FIZICO-CHIMICE PRIVIND PICRATUL DE GUANETIDINĂ ȘI APLICAȚIILE ANALITICE

Sulfatul de 2 (octahydro azocinil-1′) ethyl guanidină, ($C_{20}H_{44}N_8 \cdot H_2SO_4$, M = 494,68), este o substanță cristalină, p.t. 285—284°C, incoloră, fără miros, ușor solubilă în apă (1: 1,5), puțin solubilă în alcool, insolubilă în eter și cloroform [1, 2, 3, 4, 5].

Este un derivat de guanidină monosubstituită descris în 1959 de către Maxwell, Mull și Plummer [6] ca urmare a constatării că amfetamina nu realizează ridicarea presiunii sanguine la animalele tratate în prealabil cu un derivat de azepină (Ciba 4029-Su, hexahidro-1-azepinil-propionamidoxima). Această observație a determinat o largă cercetare a substanțelor înrudite [7], care a dus la sinteza guanetidinei [8, 9, 19] și folosirea frecventă în practica medicală pentru acțiunea sa hipotensivă.



Guanetidina

Guanetidina prezintă reacțiile caracteristice guanidinelor monosubstituite. Astfel, o soluție apoasă alcalină de guanetidină în prezența α-naftolului sau a

acidului naftol-1-sulfonic şi hipoclorităului sau hipobromitului de sodiu formează un precipitat roz care în timp devine roşu, reacţia S a k a g u c h i [11] folosită la identificare şi dozare; în prezenţa apei oxigenate în mediu alcalin cu un amestec de nitroprusiat şi ferocianură [12, 13, 14] guanetidina formează o coloraţie roşie-brună, iar cu ditizona şi dipicrilamina, complecşi coloraţi, solubili în benzen sau cloroform [16]. Poate fi dozată şi microvolumetric [15].

Formarea unor complecşi insolubili prin adiţia unor săruri a aminelor terţiare, sau a unor săruri cuaternare de amoniu poate fi aplicată pentru dozarea guanetidinei [17].

Guanetidina are un caracter bazic accentuat datorită stabilizării ionului de guanetidiniu prin conjugare [18].

Luînd în considerare acest caracter autorii au întreprins un studiu fizico-chimic privind comportarea sulfatului de guanetidină faţă de diferiţi complecşi anionici ai: Zn(II); Cd(II); Hg(II); Fe(II;) Fe (III) ; Co (II) ; Co (II) ; Cr (III) ; Bi (III); B (III) ; Pt(II); Pt(IV); Pd(II); Pd(IV), precum şi faţă de acizii fosfowolframic, fosfomolibdenic, silicowolframic, picric şi picrolonic [19, 20, 21].

În prezenta lucrare se studiază reacţia sulfatului de guanetidină cu acidul picric, pe baza căreia s-au instituit noi metode de dozare gravimetrică, fotometrică şi conductometrică a sulfatului de guanetidină.

Reacţia sulfatului de guanetidină cu acidul picric are loc în soluţie apoasă în mediu acid (*p*H 3—4) formîndu-se picratul de guanetidină, precipitat galben cristalin, cu p.t. 136—137°C. Este greu solubil în apă, benzen, tetraclorură de carbon, eter, metanol parţial solubil în acetonă (de unde se poate recristaliza sub forma unor cristale aurii), solubil în dimetilformamidă.

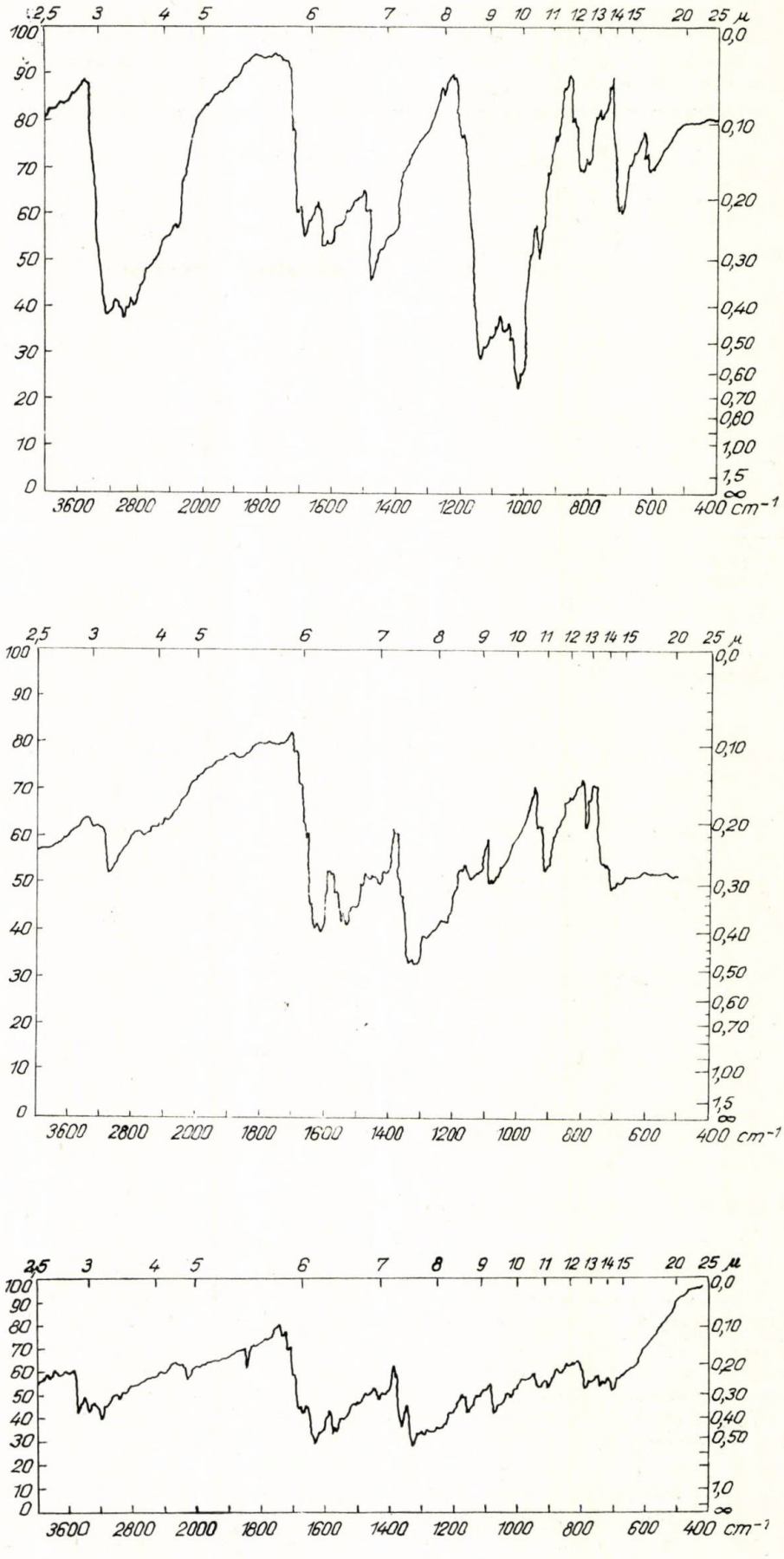
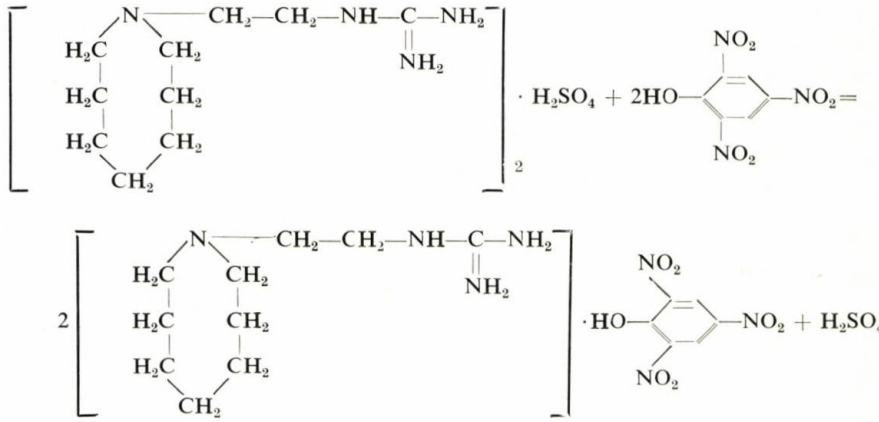


Fig. 1. *a*. Spectrul I.R. al sulfatului de guanetidină. *b*. Spectrul I.R. al acidului picric. *c*. Spectrul I.R. al picratului de guanetidină.

În spectrele IR ale sulfatului de guanetidină, ale acidului picric și ale picratului de guanetidină (fig. 1 *a*, *b*, *c*) apar vibrațiile caracteristice grupărilor componente ale moleculelor respective.

Din datele gravimetrice, fotometrice și conductometrice, ce fac obiectul acestei comunicări, ca și din datele spectrale, rezultă că sub acțiunea acidului picric asupra sulfatului de guanetidină are loc formarea unui aduct în care raportul de combinare guanetidină : acid picric este 1 : 1.



Reacția a putut fi valorificată analitic la dozarea sulfatului de guanetidină ca atare sau din comprimate, gravimetric, fotometric și conductometric.

Metoda gravimetrică

Cantități exact cîntărite de sulfat de guanetidină (cuprinse între 0,08—0,12 g) se dizolvă în 30—40 ml apă distilată și se tratează cu un exces de soluție saturată la cald de acid picric (70—80 ml). Precipitatul format se încălzește pe baia de apă 10 min, pentru sedimentare, după care se răcește și se filtrează printr-un creuzet filtrant G_4. Aducerea precipitatului pe filtru se face cu filtratul, apoi se spală de cîteva ori cu 3—4 ml apă distilată, alcool și eter. Precipitatul se usucă la vid sau la etuvă (105°C) pînă la pondere constantă.

Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA SULFATULUI DE GUANETIDINĂ CA ATARE, PRIN METODA GRAVIMETRICĂ

Nr. determinări	Sulfat de guanetidină cîntărit, g	Picrat de guanetidină cîntărit, g	Sulfat de guanetidină găsit		Eroare față de $\bar{X}$	Rezultatele calculului statistic
			g	%		
1	0,09642	0,08326	0,09622	99,77	+0,18	
2	0,09536	0,08202	0,09479	99,41	—0,18	$\bar{X} = 99{,}59$
3	0,10863	0,09436	0,10904	100,39	+0,80	$S = \pm 0{,}26$
4	0,11024	0,09501	0,10980	99,60	+0,01	$S_{\bar{X}} = \pm 0{,}078$
5	0,12145	0,10470	0,12100	99,63	+0,04	$\alpha = 0{,}96$
6	0,09086	0,07820	0,09036	99,58	—0,01	
7	0,09468	0,08193	0,09442	99,72	+0,13	$t_\alpha = 2{,}20$
8	0,09876	0,08543	0,09838	99,62	+0,03	$A = 99{,}59 \pm 0{,}18$
9	0,11654	0,10117	0,11690	100,10	+0,51	
10	0,10422	0,08946	0,10149	98,97	—1,02	
11	0,11603	0,10015	0,11574	99,75	+0,06	
12	0,11820	0,10223	0,11762	99,51	—0,08	

Tabela 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA SULFATULUI DE GUANETIDINĂ DIN COMPRIMATE, PRIN METODA GRAVIMETRICĂ

Nr. determinări	Pulbere de comprimate, g	Sulfat de guanetidină, g		Picrat de guanetidină, g	Sulfat de guanetidină găsit, g			Eroare față de $\bar{X}$ M = 99,57
		în probă	pe comprimat		g	%	pe comprimat	
1	1,46262	0,12122	0,0100	0,10439	0,12065	99,53	0,09953	—0,04
2	1,20340	0,09973	0,0100	0,08583	0,09919	99,45	0,09946	—0,12
3	1,00264	0,08309	0,0100	0,07126	0,08236	99,10	0,09911	—0,47
4	1,10874	0,09189	0,0100	0,07894	0,09123	99,28	0,09928	—0,30
5	1,20204	0,09965	0,0100	0,08582	0,09896	99,31	0,09931	—0,26
6	0,98968	0,08202	0,0100	0,07126	0,08236	100,42	0,01004	+0,95
7	1,11223	0,09217	0,0100	0,07918	0,09152	99,28	0,09928	—0,29
8	1,13426	0,09401	0,0100	0,08189	0,09464	100,78	0,10078	+1,21
9	1,32184	0,10955	0,0100	0,09424	0,10891	99,42	0,09942	—0,15
10	1,06495	0,08826	0,0100	0,07576	0,08756	99,20	0,09920	—0,37

Cîteva din rezultatele obținute la dozarea gravimetrică a sulfatului de guanetidină prin precipitare cu acid picric sînt date în tabela 1.

Metoda a fost folosită și la determinarea sulfatului de guanetidină din comprimate cu un conținut de 0,010 g substanță activă pe comprimat folosind următorul mod de lucru: se pulverizează la mojar 70—80 comprimate, iar din pulberea omogenizată se cîntăresc exact probe în jur de 1,2 g (greutatea medie a unui comprimat, ce conține 0,010 g sulfat de guanetidină, este de 0,12066 g). Probele obținute se dizolvă în 30—40 ml apă distilată, iar suspensia obținută se filtrează cantitativ printr-un creuzet G_4 cu tije, spălînd de 2—3 ori cu cîte 5—6 ml apă distilată. În soluțiile limpezi obținute după filtrare se precipită sulfatul de guanetidină cu o soluție saturată de acid picric, aplicîndu-se același mod de lucru ca și pentru substanța pură.

Cîteva din rezultatele obținute la dozarea gravimetrică a sulfatului de guanetidină din comprimate sub formă de picrat de guanetidină sînt date în tabela 2.

Metoda fotometrică

Ținînd seama de culoarea și solubilitatea picratului de guanetidină, într-un amestec D.M.F.-acetonă, autorii au aplicat și metoda fotometrică de determinare a sulfatului de guanetidină ca atare și din comprimate farmaceutice, după următorul mod de lucru: sulfatul de guanetidină (0,15 g) se dizolvă în 30—40 ml apă distilată și se tratează cu un exces de soluție saturată, la cald, de acid picric (~ 100 ml). Precipitatul format se încălzește pe baia de apă 10 min, pentru sedimentare, după care se răcește și se filtrează printr-un creuzet filtrant G_4. Precipitatul se spală de cîteva ori cu filtratul, apoi cu apă distilată și cu alcool, pînă ce soluțiile de spălare sînt incolore. Precipitatul se dizolvă cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, cu 30 ml dimetilformamidă și se aduce la semn cu acetonă. Din soluția obținută se măsoară cu biureta, în baloane cotate de 25 ml, probe cuprinse între 5—20 ml și se aduce la cotă cu acetonă. Citirea extincțiilor s-a efectuat la un fotometru F.E.K.-56 la 440 nm în cuve de 1 cm și utilizînd ca martor acetona.

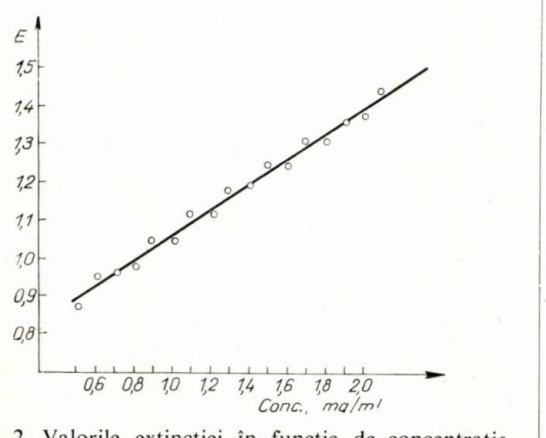


Fig. 2. Valorile extincției în funcție de concentrație (curba etalon).

Conținutul în sulfat de guanetidină se stabilește raportat la curba etalon de extincție întocmită astfel: se cîntăresc aproximativ 0,12 g picrat de guanetidină, la balanța analitică, într-un balon cotat de 100 ml și se dizolvă în 30 ml dimetilformamidă după care se completează la semn cu acetonă.

Din această soluție se măsoară cu biureta în baloane cotate de 25 ml probe cuprinse între 1 și 12 ml și se aduc la semn cu acetonă. Probele astfel preparate s-au citit la fotometru.

Din curba de etalonare astfel obținută (fig. 2) se poate observa că este posibilă determinarea fotometrică a sulfatului de guanetidină în cantități cuprinse între 0,3—2 mg/ml.

Din variația extincției în funcție de lungimea de undă se observă că soluția în D.M.F.-acetonă a picratului de guanetidină prezintă o absorbție maximă la 440 nm, iar variația culorii în funcție de timp și pH arată o stabilitate corespunzătoare în timp și la un pH cuprins între 3 și 8.

În cazul determinării sulfatului de guanetidină din comprimate care conțin 0,010 g substanță activă pe comprimat, se aplică următoarea tehnică de lucru: sînt pulverizate la mojar 10—20 comprimate, din pulberea bine omogenizată se cîntăresc la balanța analitică 0,8—0,9 g care se dizolvă în 20—40 ml apă distilată. Suspensia obținută se filtrează cantitativ printr-un creuzet G_4 cu tije. În soluția limpede obținută după filtrare, s-a făcut apoi precipitarea cu o soluție saturată de acid picric și se procedează în continuare ca pentru substanța pură. Se poate lucra și direct pe 10 comprimate care însă trebuie lăsate timp de cîteva ore în apă distilată pînă la macerarea lor completă și apoi cu suspensia obținută se poate proceda ca mai sus.

Datele obținute la determinările fotometrice efectuate pe substanța pură au fost prelucrate statistic prin metoda regresiei [22], calculîndu-se coeficientul de regresie r după formula:

$$r = \frac{\left[\frac{1}{n}\Sigma(XY)\right] - \bar{X}\bar{Y}}{\sigma_X \sigma_Y}$$

unde:

X — mg sulfat de guanetidină din cele 10 probe analizate;

Y — valorile extincției pentru aceleași probe.

Abaterile standard σ_X și σ_Y au fost calculate după relațiile:

$$\sigma_X = \sqrt{\frac{\Sigma X^2}{n} - \bar{X}^2} \qquad \sigma_Y = \sqrt{\frac{\Sigma Y^2}{n} - \bar{Y}^2}\ .$$

S-a obținut pentru coeficientul de regresie r valoarea 0,98 ceea ce relevă dependența liniară dintre valorile extincției și concentrație, precum și reproductibilitatea metodei propuse.

Cîteva din rezultatele obținute la determinarea fotometrică a sulfatului de guanetidină ca atare și din comprimate sînt date în tabela 3.

Reacția de precipitare a sulfatului de guanetidină fiind însoțită de variația conductibilității soluției poate fi valorificată și pentru determinări cantitative prin metoda conductometrică.

La titrarea conductometrică s-au folosit probe (10—20 ml) dintr-o soluție 0,01 M de sulfat de guane-

Tabela 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA FOTOMETRICĂ A SULFATULUI DE GUANETIDINĂ CA ATARE ȘI DIN COMPRIMATE FARMACEUTICE

Nr. determinări	Sulfat de guanetidină luat în lucru, mg/ml		Sulfat de guanetidină găsit, mg			Eroare relativă	
	substanță pură	din comprimate	substanță pură	din comprimate		substanță pură	comprimate
				mg	pe comprimat		
1	0,3049	0,400	0,290	0,390	9,75	—4,60	—2,50
2	0,3659	0,440	0,360	0,418	8,18	—1,36	—5,00
3	0,4269	0,480	0,421	0,468	9,75	—1,87	—2,5
4	0,4879	0,520	0,480	0,516	9,92	—1,44	—0,77
5	0,5488	0,560	0,542	0,524	9,05	—4,57	—6,43
6	0,6098	0,600	0,600	0,585	9,75	—1,47	—2,50
7	0,6708	0,640	0,695	0,623	9,73	+4,03	—2,77
8	0,7318	0,680	0,724	0,668	9,45	—0,95	—1,76
9	0,7928	0,760	0,790	0,746	9,81	—0,37	—1,84
10	0,8538	0,840	0,848	0,816	9,71	—0,58	—2,85
11	0,9147	0,920	0,912	0,904	9,82	—0,22	—1,73
12	1,0367	1,000	1,023	0,986	9,86	—0,94	—1,40

idină și ca reactiv de titrare soluție de acid picric 0,05 M. Determinările s-au executat la temperatura camerei cu ajutorul unui conductometru O.K-102 Radelkiess, cu electrod de platină în formă de clopot la *p*H-ul 4—5 prin adăugarea a 3—5 ml acid acetic diluat. Probele s-au diluat pînă la ~ 100 ml cu metanol. Citirile s-au executat la intervale de 3 min.

Concentrația soluției titrante a fost stabilită prin determinarea acidului picric în mediu neapos, dizolvat în dimetilformamidă sau acetonă, cu o soluție de metoxid de sodiu [23].

Probele de sulfat de guanetidină luate în lucru s-au obținut prin cîntărire exactă la balanța analitică.

În figura 3 este reprezentată curba titrării conductometrice a sulfatului de guanetidină cu acid picric. Pe abscisă se indică volumul de reactivi adăugați în ml, iar pe ordonată conductibilitatea în mS.

Se constată din studiul curbei de titrare conductometrică o creștere a conductibilității, pînă în jurul punctului de echivalență ca urmare a înlocuirii ionului de GH^+ din sulfatul de guanetidină cu ionul H^+ mult mai mobil. După echivalență creșterea conductibilității este extrem de redusă (practic constantă) și se datorește excesului de reactiv.

Metoda a fost aplicată și la dozarea sulfatului de guanetidină din comprimate ce conțin 0,010 g, luîndu-se în lucru probe obținute prin pulverizarea comprimatelor corespunzătoare la 25—50 mg substanță pură.

Cîteva din rezultatele determinărilor făcute, atît pe substanța pură, cît și pe comprimate, sînt date în tabela 4.

Concluzii

S-a studiat reacția sulfatului de guanetidină cu acidul picric. Reacția a fost aplicată din punct de vedere analitic la dozarea gravimetrică, fotometrică și conductometrică a sulfatului de guanetidină ca atare sau din comprimate. Din aceste date, corelate cu datele obținute din spectrele IR, se observă că

Tabela 4

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA CONDUCTOMETRICĂ A SULFATULUI DE GUANETIDINĂ CA ATARE ȘI DIN COMPRIMATE FARMACEUTICE

Nr. determinări	Sulfat de guanetidină, mg luate în lucru		Sulfat de guanetidină, mg găsit		Eroare relativă, %	
	substanță pură	din comprimate	substanță pură	din comprimate	substanță pură	din comprimate
1	35,50	20,00	36,00	20,80	+1,41	+4,00
2	48,20	30,00	47,65	30,80	—1,14	+2,58
3	45,68	40,00	44,80	39,45	—1,85	—1,16
4	30,65	35,00	29,70	34,80	—3,13	—0,57
5	50,50	50,00	51,10	48,90	+1,17	—2,20
6	40,65	45,00	39,85	45,20	—1,93	+3,3

raportul de combinare guanetidină: acid picric este de 1:1.

Metodele sînt suficient de exacte, erorile încadrîndu-se în limitele admise de metodele respective și permit determinarea unor cantități relativ mici de substanță.

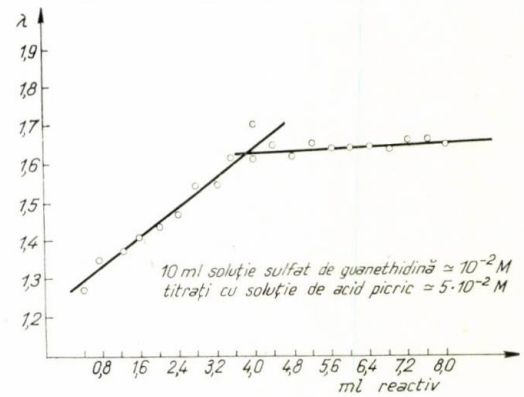


Fig. 3. Curba titrării conductometrice a sulfatului de guanetidină cu acidul picric.

Bibliografie

1. Grecu, I., Enescu, L., Ghidul farmacistului practician. Ed. medicală, Bucureşti, 1967, p. 88, 210.
2. Ciorănescu, E., Medicamente de sinteză, Ed. tehnică, Bucureşti, 1966, p. 340.
3. * * * Produse farmaceutice româneşti, Ed. medicală, Bucureşti, 1970, p. 309.
4. * * * Médicaments organiques de synthèse. Collection publiée sous la direction de Léon Velluz. Ed. Masson et Cie Paris, 1969, I, p. 26—38.
5. * * * Remington's Pharmaceutical Sciences, Ed. Mack Publishing Company Easton, Pensylvania 1965, ed. a 13-a, p. 988.
6. Maxwell, R. A., Mull, R. P. şi Plummer, A., J., Experientia, **15**, 1959, p. 267.
7. Mull, R. P., Maxwell, P. A., Plummer, A. J., Nature, **180**, 1965, p. 1 200.
8. Mull, R. P. şi colab., J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1958, p. 3 769.
9. Mull. R. P., Egbert, P., Dapero, A., J. Org. chem. **25**, 1960, p. 1 953
10. * * * Bv. am. 3006912, Chem. Abstr., **56**, 1962, p. 5 940.
11. Sakaguchi, S. J. Biochem. (Tokyo) **5**, 1925, p. 25.
12. Fearon, R. Analyst, **71**, 562, 1946, p. 562.
13. * * * The Pharmacopeia of the united states of America, seventeenth Revision 46. Park Avenueve, New York, NY 10016 276—278 old.
14. * * * British Pharmacopeia 1968. The Pharmaceutical Press.
15. Simonyi, I., Varga, J., Acta Pharmaceutica Hungarica, **41**, 1971, p. 78—82.
16. Deppeler, H., Becker, A., Z. Abal. Chem. 1964, p. 199, 414.
17. Smaga, M., Dissertiones Pharm., **14**, 1962, p. 327.
18. Neniţescu, C. D., Tratat de chimie organică, **I**, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1969, p. 152.
19. Grecu, I., Bojiţă, M., Revista de chimie, **21**, nr. 10, 1970, p. 641—644.
20. Grecu, I., Bojiţă, M., Farmacia, **18**, nr. 10, 1970, p. 599—605.
21. Grecu, I., Bojiţă, M., Lucrările celei de a II-a Conferinţe Naţionale de chimie analitică, Braşov, **I**, 1971, p. 177—182.
22. Betuner, L. M., Pozin, M. E., Metode matematice în tehnica chimică. Ed. tehnică Bucureşti, 1956, p. 486.
23. Kreskov, A. P., Bikova, L. N., Kazarian, N. A., Titrarea în mediu neapos. Ed. tehnică, Bucureşti, 1969, p. 118.

I. Rizescu şi Tania Lessen

Consideraţii asupra metodelor de analiză pentru metilat de sodiu

În cadrul unei noi tehnologii de sinteză a alcoolaţilor de sodiu (din hidroxid de sodiu şi alcool), s-a pus problema dozării impurităţilor posibile, aflate în soluţia alcoolică de alcooxid.

Substanţele care pot exista în soluţia alcoolică de metilat de sodiu sînt: metilat de sodiu, hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu şi apă.

Conform reacţiei:

$$NaOH + MeOH \rightleftarrows MeONa + H_2O \qquad (1)$$

apa şi metilatul se află la echilibru cu alcoolul metilic şi hidroxidul de sodiu.

S-au încercat următoarele metode de dozare a hidroxidului de sodiu în prezenţa metoxidului de sodiu:

1. Determinarea alcalinităţii totale, blocarea NaOH cu $NaHCO_3$ în exces şi apoi determinarea alcalinităţii soluţiei limpezi. Diferenţa dintre cele două determinări corespunde cantităţii de NaOH din soluţie.

2. Neutralizarea soluţiei cu HCl gaz uscat şi determinarea cromatografică a cantităţilor de alcool şi apă din soluţie.

3. Dozarea apei prin metoda Karl-Fisher şi calculul cantităţii de hidroxid aflat la echilibru în soluţie.

În cele ce urmează se prezintă o analiză comparativă a celor trei metode.

1. Metoda se bazează pe ideea că bicarbonatul de sodiu reacţionînd cu hidroxidul de sodiu dă carbonat, insolubil în alcool, care cristalizează cu apa ieşită din reacţie:

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \qquad (2)$$

Conform datelor din Manualul Inginerului Chimist vol. II Ed. Tehnică Buc. 1952 pag. 1199, carbonatul de sodiu nu cristalizează cu apa în soluţia alcoolică cu un conţinut mai mic de 5% apă.

Din acest motiv apa rezultată conform reacţiei (2) nu este blocată şi conduce la formarea unei noi cantităţi de NaOH conform reacţiei (1). De aici rezultatele eronate pe care le poate da această metodă.

2. La neutralizarea soluţiei de metilat cu HCl gaz au loc următoarele reacţii:

$$MeONa + HCl \rightarrow MeOH + NaCl \qquad (3)$$

$$NaOH + HCl \rightarrow H_2O + NaCl \qquad (4)$$

După filtrarea NaCl, soluţia se analizează pe cromatograful de gaze. Principiul metodei este corect, dar deoarece HCl trebuie introdus dintr-odată în soluţie pentru a îngheţa echilibrul reacţiei (1), apare o supraîncălzire care duce la pierderi de alcool metilic deci la erori de analiză. S-a încercat folosirea alcoolului metilic clorhidric şi s-au obţinut rezultate similare. În plus metodele sînt incomode.

S-a dozat apa şi metanolul pe un cromatograf în fază gazoasă, folosind o coloană de 1,80 m, umplută cu silicagel impregnat (în proporţie de 20%) cu polietilenglicol 400. Temperatura de lucru —100°C, presiunea —0,7 atm. Ca gaz purtător s-a utilizat hidrogenul.

După cum se vede în cromatograma din figura 1 separarea se face foarte bine, iar cantităţile se pot stabili cu o precizie destul de mare.

3. Mai simplă şi mai precisă a părut metoda de dozare a NaOH prin titrarea apei cu reactiv Karl Fischer. Reactivul consumă apa la echilibru din soluţie, deplasînd continuu echilibrul reacţiei (1) spre dreapta pînă la consumarea totală a NaOH. În acest mod se dozează apa totală (apa la echilibru + apa corespunzătoare NaOH).

Pentru determinarea apei aflate la echilibru cu soluţia de NaOH s-a trasat curba de echilibru din figura 2.

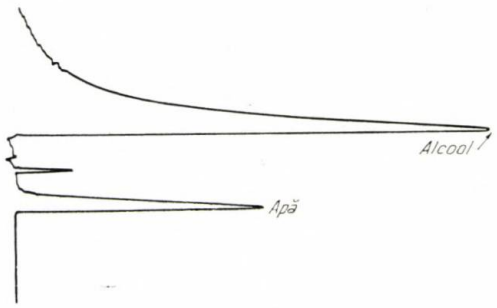


Fig. 1.

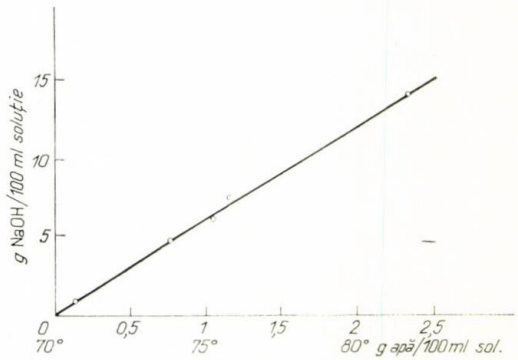


Fig. 2. Curba de echilibru apă-soluție NaOH în metanol.

S-au făcut soluții de NaOH în alcool metilic de concentrații cunoscute și s-a dozat apa la echilibru cu ajutorul cromatografului în fază gazoasă cu evaporatorul la 160°C. Cantitatea mică de lichid analizat introdusă în evaporator (2μl) este evaporată instantaneu prinzînd destul de fidel situația de echilibru. Punctele s-au înscris foarte bine pe o dreaptă care trece prin originea sistemului de coordonate.

Din figura 2 rezultă relația dintre apă și NaOH la echilibru:

$$K = \frac{[H_2O]_{ech}}{[NaOH]_{ech}} = \frac{[H_2O]_{ech}}{[NaOH]_{tot} - [NaOH]_{transformat}} =$$

$$= \frac{[H_2O]_{ech}}{[NaOH]_{tot} - \frac{40}{18}[H_2O]_{ech}}$$

$K = 0{,}21$

Cantitatea de NaOH la echilibru se poate determina din relația:

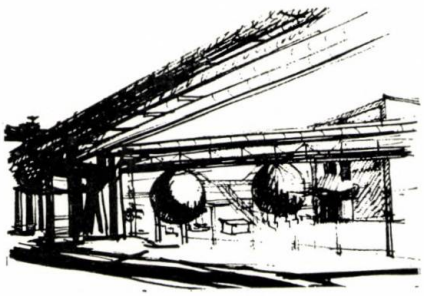
$$[H_2O]_{tot} = [H_2O]_{ech} + \frac{18}{40}[NaOH]_{ech}$$

$$[H_2O]_{tot} = K[NaOH]_{ech} + \frac{18}{40}[NaOH]_{ech}$$

$$[NaOH]_{ech} = \frac{[H_2O]_{tot}}{K + \frac{18}{40}} = 1{,}51\,[H_2O]_{tot}$$

Înlăturarea carbonatului de sodiu se poate face prin filtrare înainte de dozarea apei.

Prezenta notă nu are pretenția de a fi un studiu analitic complet asupra metodelor de analiză a alcoolaților, dar poate fi utilă celor ce lucrează la sinteze de alcoolați de sodiu.



✧ ✧ ✧ ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI ✧ ✧ ✧

Uzina de utilaj chimic din Găeşti se extinde

Întreprinderea de utilaj chimic din Găeşti se află în prezent într-un amplu proces de dezvoltare. În vederea sporirii continue a producţiei de utilaj tehnologic — schimbătoare de căldură de toate tipurile, prese, recipienţi de mare capacitate, transportoare helicoidale, încălzitoare hidraulice, filtre diferite, instalaţii de serie mică şi unicate, construcţii metalice, SDV-uri speciale — aici se află în construcţie două noi secţii de fabricaţie: una de turnătorie-cazangerie şi alta de mecanică-fină-sculărie. Întreprinderea de utilaj chimic din Găeşti a fost dotată cu maşini şi utilaje de mare precizie tehnică.

Industria chimică îşi onorează angajamentul

Din primele zile ale anului, unităţile agricole socialiste au început să primească îngrăşăminte chimice din cantităţile prevăzute în 1974. Potrivit planului, ele vor folosi anul acesta peste 1 250 000 t îngrăşăminte chimice substanţă activă, cu 44% mai mult decît în anul precedent, constituind un important factor de creştere a producţiei agricole peste realizările de pînă acum. Un calcul sumar arată că numai cele peste 360 000 tone îngrăşăminte ce vor fi folosite în plus de agricultură asigură un spor de producţie aproape echivalent cu aproximativ 1 milion tone cereale. Pentru realizarea unei eficienţe corespunzătoare, concretizate în sporuri maxime de producţie, îngrăşămintele chimice sînt destinate cu prioritate terenurilor amenajate pentru irigat, precum şi culturilor, zonelor şi chiar tarlalelor de pe care, cu aceeaşi cantitate de îngrăşăminte, se pot obţine cele mai mari producţii.

Capacităţi de producţie sporite la Colorom

În anul 1974, specialiştii de la COLOROM-Codlea, vor realiza circa 30 de produse noi.
Ele vor fi obţinute numai pe instalaţiile existente printr-o mai bună şi mai completă utilizare a capacităţilor de producţie existente. Se prevede ca, la finele anului 1974 capacităţile de producţie ale uzinei să fie cu circa 30% mai mari ca în 1973.

La Combinatul de îngrăşăminte chimice Valea Călugărească — o nouă instalaţie

La Combinatul de îngrăşăminte chimice Valea Călugărească a intrat în funcţiune o nouă instalaţie de tripolifosfat de sodiu.
Proiectată de către IPRAN Bucureşti, după o tehnologie de fabricaţie elaborată în cadrul grupului de cercetare al combinatului şi realizată de către constructorii de la TCL-Ploieşti, noua instalaţie are un înalt grad de tehnicitate, toate operaţiile fiind automatizate, randamentul ei fiind aproape dublu faţă de cel al vechii instalaţii.

Economii substanţiale în Industria chimică

În cursul anului 1973 Direcţia tehnică a Ministerului Industriei Chimice a elaborat o serie de programe vizînd optimizarea unor procese tehnologice şi instalaţii, valorificarea materiilor prime secundare, la care au fost antrenate largi colective de specialişti din cadrul institutelor de cercetări şi unităţilor industriale.
Bilanţul spiritului gospodăresc în unităţile chimice totalizează, la capitolul reducerea consumurilor specifice, peste 34 mil. lei. S-au economisit printre altele, circa 12000 t amoniac, 1300 t etilenă, 780 t benzen.

10 ani de activitate a şcolii profesionale de la Năvodari

Şcoala profesională care funcţionează în cadrul Combinatului de îngrăşăminte chimice-Năvodari a împlinit 10 ani de activitate. În acest timp, aici au fost pregătiţi aproape 1000 de operatori chimişti, lăcătuşi, turnători şi electricieni în domeniul chimiei. Combinatul dispune şi de un liceu industrial profilat pe două specialităţi: tehnologia chimică anorganică şi utilaje în industria chimică şi rafinării. De remarcat că 75% din salariaţii combinatului sînt absolvenţi ai şcolii profesionale.

Combinatul Petrochimic-Borzeşti, gîndire tehnică creatoare

În anul 1973 au fost înregistrate la birourile de invenţii, inovaţii şi raţionalizări, din cele 3 mari uzine ale Combinatului petrochimic-Borzeşti 110 propuneri. Ele au ca autori 210 muncitori, ingineri şi tehnicieni din cele mai diverse sectoare ale combinatului.
Dintre inovaţiile aplicate, cu o economie postcalculată deosebit de mare s-a soldat aceea propusă de colectivul condus de inginerul Iosif Bobiţan de la Uzina de cauciuc. Intitulată „Procedeu şi instalaţie pentru obţinerea izopropilbenzenului", inovaţia, de altfel cu valoare de invenţie, după unele aprecieri competente, a adus o economie postcalculată de 7286711 lei. La Uzina chimică un colectiv mai larg de ingineri, condus de Gavrilă Bondor, inginerul şef al uzinei a conceput o inovaţie pentru obţinerea unui „nou tip de P.V.C.—S, semi-dryblend". Din noul produs obţinut prin aplicarea inovaţiei, s-au şi exportat primele cantităţi. Merite deosebite la realizarea noului tip de policlorură de vinil îl au inginerii Virgiliu Băncilă, Clara Vaisbuch, Valentin Atanasiu, Karoli Korody şi Dana Ionescu.
Tot la Uzina chimică, la atelierul mecanic, a fost făcută o propunere deosebit de valoroasă de către un colectiv condus de maistrul Petru Popescu. Inovaţia se numeşte „Cubilou de antecreuzet, cu încărcare semiautomată" şi rezolvă mecanizarea operaţiunilor de încărcare a cubiloului, îmbunătăţind mult şi calitatea fontelor turnate. Economiile antecalculate ale inovaţiei se ridică la peste 200000 lei.

Noi produse la Întreprinderea de detergenţi din Timişoara

La Întreprinderea de detergenţi din Timişoara se desfăşoară o intensă activitate de cercetare pentru crearea de noi sortimente de auxiliari şi detergenţi care să ţină pasul cu cerinţele sporite impuse de modernizarea proceselor de producţie din diferite ramuri industriale. Pentru industria textilă bunăoară, în locul înmuiantului „Rapid C", care în urma creşterii vitezei de prelucrare nu mai corespunde, producînd o spumare abundentă, a fost creat un nou auxiliar cu caracteristici superioare. Acesta a trecut cu succes testele practice şi va fi pus la dispoziţia unităţilor textile. Noi auxiliari sintetizaţi produşi la întreprinderea timişoreană sînt în curs de încercare la uzina „Carbochim" — Cluj şi Întreprinderea de unelte şi scule Braşov.
Rezultate bune au fost obţinute în direcţia utilizării agenţilor activi de suprafaţă. Astfel, au fost creaţi degresanţi noi, care înlocuiesc benzina folosită la spălarea diverselor piese de metal, cum sînt, de pildă, cele de la motoarele introduse în reparaţii generale sau reperele unse ce urmează a fi vopsite ori galvanizate.
Programul de cercetare al Întreprinderii de detergenţi din Timişoara prevede diversificarea în continuare a gamei sortimentale actuale. Astfel, pentru anul 1974 se au în vedere crearea de noi auxiliari de vopsire în concordanţă cu noii coloranţi apăruţi pe piaţa internă, extinderea gamei produselor destinate spălării şi întreţinerii lenjeriei şi altele.

* * *

Produse și procedee ale uzinelor chimice VEB Leuna-Werke

Instalația de extracție a Butadienei la Uzinele „VEB—Leuna".

Prin excepționala sa activitate, combinatul chimic VEB Leuna-Werke se afirmă în permanență ca un partener de încredere al economiei naționale a R.D.G., confirmînd și reconfirmînd bunul renume al produselor Leuna pe piața internă și internațională. Capacitatea profesională a colectivului combinatului, care numără peste 30 000 de oameni, este reflectată pe deplin în cele peste 400 de produse oferite și în calitatea, minuțios controlată, a acestora. Asistat de un puternic colectiv de cercetare, VEB Leuna-Werke și-a creat un vast renume peste hotarele țării prin brevetele pe care le deține în domeniul proceselor chimice, prin tehnologiile de fabricație pe linii mari de producție și prin licențele oferite în construcția de aparate și utilaje pentru industria chimică.

Programul de producție al combinatului chimic VEB Leuna-Werke cuprinde variate produse, cum sînt: amoniacul pentru agricultură, carburanții pentru mijloacele de transport, caprolactama ca materie primă pentru fire sintetice, produsele Miramid ca material plastic pentru piese de mașini, Mirathen și Miravithen ca materiale plastice de uz multiplu, catalizatorii pentru procesele chimice, rășinile L pentru industria de lacuri și vopsele, aminele, solvenții și materiile prime pentru industria farmaceutică, auxiliarii pentru industria textilă etc.

Ținînd seama de importanța catalizatorilor pentru industria chimică — circa 80% din produsele chimice se obțin cu ajutorul catalizatorilor —, VEB Leuna-Werke a acordat o mare atenție dezvoltării de noi tipuri de catalizatori. Astfel, au fost oferite cu ocazia Tîrgului de Toamnă 1973 de la Leipzig, pe lîngă catalizatorii deja cunoscuți, următoarele produse noi:

— masa de contact 618 — un catalizator total redus pentru sinteza metanolului;

— masa de contact 1962 — un catalizator termostabil pentru procese de conversie de joasă temperatură;

— masa de contact 8202 — un catalizator pentru fabricarea uleiurilor cu caracteristici ridicate la temperaturi scăzute;

— masa de contact 8220 — un catalizator pentru obținerea produselor intermediare pentru uleiuri lubrifiante prin hidrogenarea fracțiunilor de distilare în vid;

— masa de contact 8817 — un catalizator bimetalic pentru obținerea benzinelor și a produselor aromatice prin reformare;

— masa de contact 6422 — un catalizator sărac în bismut pentru obținerea acrilonitrilului.

Catalizatorii Leuna s-au afirmat prin excepționalele lor caracteristici de activitate, selectivitate, durată de exploatare și rezistență mecanică. Ei permit o exploatare economică în condițiile unor randamente mari și a unor regimuri tehnologice stabile. Importanța acestor produse pentru industria petrolului și azotului a fost subliniată și cu ocazia Simpozionului cu participare internațională pe tema„ Experiență și rezultate în folosirea catalizatorilor industriali" organizat la 3—4 septembrie 1973 cu ocazia Tîrgului de Toamnă de la Leipzig.

Dintre produsele oferite industriei de lacuri și vopsele sînt de menționat cerurile LE și rășina L2.

Cerurile LE (LE-Wachse) sînt ceruri de polietilenă obținute în anumite condiții de polimerizare la presiune înaltă. Ele diferă de pastele polietilenice prin gradul ridicat de cristalinitate și gradul redus de polimerizare distribuit într-un interval restrîns, ceea ce, de altfel, le și conferă caracterul de ceară. Cele patru tipuri oferite, LE-95, LE-114, LE-233 și LE-262, diferă între ele prin indicele de aciditate și cifra de iod, caracteristici din care derivă apoi restul de proprietăți. Proprietățile acestor ceruri pot fi sintetizate în felul următor:

Primele două ceruri sînt substanțe dure sau durcasante de culoare albă-lăptoasă, livrate în formă de griș.

Tabela 1

CERURILE TIP LE

	95	114	233	262
Eprot, °C	98—101	101—105	94—99	90—95
Viscozitatea 140°, cSt	100—200	300—500	150—300	100—200
Penetrația, 10^{-1} mm 10 p, 5 s, 25°C	3—6	< 2	⩽ 7	⩽ 9
Densitatea, g/cm²	0,920—0,935	0,925—0,940	0,940—0,955	0,945—0,965
Indice de aciditate	< 1	< 1	14—18	24—28
Indice de saponificare	< 1	< 1	30—45	45—65
Cifră de iod	—	—	⩽ 5	⩽ 10

Ultimile două sînt ceruri emulsionabile de culoare alb-gălbuie și consistență moale pînă la dură, livrabile în granule sau solzi. Cerurile LE-95 și LE-114 au fost avizate sub aspect farmacologic și organoleptic pentru folosire în industria farmaceutică și în fabricarea ambalajelor pentru industria alimentară.

Cerurile tip LE se folosesc ca adaos în fabricarea cernelurilor de tipar (în vederea îmbunătățirii rezistenței la abraziune), în fabricarea lacurilor pentru industria mobilei și a maselor de cașerat hîrtie și carton (în vederea îmbunătățirii luciului și a etanșeității) în industria de prelucrare a cauciucului natural și sintetic, a PVC și poliolefinelor (ca agenți de ungere și adaosuri la preamestecuri), în industria textilă, farmaceutică și cosmetică, ca și în fabricarea lumînărilor, gresanților și agenților de curățire de uz casnic și de autovehicule.

Rășina L2 (L2 — Harz) este o rășină centon-formaldehidică cu următoarele proprietăți:

Punct de înmuiere (Kraemer — Sarnow), °C	min. 95
Umiditate, %	max. 4
Indice de aciditate	max. 0,3
Viscozitatea soluției 50% în acetat de butil la 20°C, *c*P	45±10
Cifra de iod a soluției 50% în acetat de butil	max. 2

Rășina L2 este nesaponificabilă ușor solubilă (cu excepția metanolului și acetonei) și universal compatibilă cu alți lianți și plastifianți. Ea se mai remarcă prin proprietăți excelente de uscare și stabilitate la lumină furnizînd pelicule aderente, elastice, dure și rezistente la îmbătrînire și uzură. Rășina L2 este un adaos foarte eficace în fabricarea lacurilor și vopselelor pentru industria mobilei și construcția de mașini, în fabricarea cernelurilor de tipar pentru flexografie și a lacurilor pentru hîrtie.

Pe lîngă numeroasele sale produse, VEB Leuna-Werke oferă sub licență multiple tehnologii de fabricație (în colaborare cu VEB Maschinen - und Apparatebau, Grimma), proiecte și instalații moderne. Sînt de menționat în acest sens procedeele, „Oxo", „Difex" „Parex", „Leim" și „Polymir 50".

Procedeul Leuna „Difex", rezultat în urma unor îndelungate și minuțioase cercetări tehnico-științifice este un procedeu de distilare extractivă a butadienei din fracțiile C_4, folosind dimetilformamida ca agent de extracție. Procedeul „Difex" se caracterizează printr-o flexibilitate și permite prelucrarea fracțiilor C_4, indiferent de proveniența lor. Rezultă o butadienă de calitate excepțională, care satisface toate cerințele polimerizării stereospecifice.

Ca procedeu elaborat și brevetat în colaborare cu U.R.S.S. este oferit sub licență procedeul „Polymir 50" de obținere a polietilenei de înaltă presiune (25 000 at) în sectoare tubulare. Macheta instalației elaborate în comun a fost prezentată la Tîrgul de Toamnă-1973.

Mai este de menționat procedeul de hidrogenare selectivă a fenolului, care permite o producție mai economică a epsilon-caprolactamei folosind ca materie primă fenolul. Acest procedeu, dezvoltat la VEB Leuna-Werke, stă la baza instalației ce se realizează acum în R. P. Polonă.

Adoptînd lozinca — „Să producem cercetînd și să cercetăm producînd" — colectivele de cercetare și de producție ale VEB Leuna-Werke sînt preocupate în permanență de găsirea unor noi căi eficiente de raționalizare a producției, de mărire a capacităților de producție, și în special de elaborare a unor procedee eficace de prelucrare a tuturor subproduselor pentru a satisface cerințele crescînde ale populației și industriei. Învingînd toate greutățile inerente unei asemenea activități, colectivul combinatului VEB Leuna-Werke se poate mîndri printre altele cu realizări economice importante, cum sînt: creșterea de șapte ori a producției de folie Leucorthen, economii în valoare de 2 mil. mărci/semestru în fabricarea plastifianților și a materiilor prime pentru detergenți și performanțe în creșterea calității și a valorii de consum a produselor livrate pe piață.

◇ ◇ ◇

PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. O nouă metodă de gazeificare a cărbunelui
2. Combustibilul metilic poate fi folosit drept carburant de motoare
3. Prima sinteză a părții active a mioglobinei
4. Un complex de fier (II) imită acțiunea hemoglobinei
5. Experimentările clinice au confirmat existența vitaminei Q
6. Noi aliaje amorfe
7. Scurte știri

1. *În Scoția, și-a început producția prima uzină de gazeificare a cărbunelui din această regiune. Se produc 71 000 m³/zi gaz cu o putere calorifică mare, la un cost estimat la 67—86 cenți/252 000 kcal. Această uzină este concretizarea unui studiu de un an (cost 6 mil. dolari), efectuat de circa o duzină de firme americane și britanice, sub conducerea lui Continental Oil Co.*

Totodată, este în curs de realizare un studiu (cost 2,5 mil. dolari) care urmărește posibilitatea gazeificării diferitelor tipuri de cărbune din S.U.A. într-un gazeificator Lurgi.

Punerea la punct a unui procedeu de transformare a cărbunelui în metan, cu viabilitate tehnică și comercială, ar avea consecințe economice importante. Astfel, s-ar deschide o nouă și importantă piață pentru rezervele de cărbune ale S.U.A., estimate a fi suficiente pentru următorii 500 de ani. Deși tehnologia de bază a gazeificării cărbunelui este cunoscută de mulți ani, există cîteva noutăți în proiectul scoțian. În trecut, gazul produs cu un conținut energetic de 8820 cal. a fost îmbogățit la 12 600 cal. înainte de a fi distribuit ca „gaz de oraș". În schimb, gazul natural, alcătuit în majoritate din metan, are o valoare calorică de două ori mai mare. În uzina scoțiană s-a reușit, pentru prima dată, atingerea acestui conținut caloric prin gazeificarea cărbunelui uzual. Cărbunele este tratat într-un gazeificator Lurgi, cu abur și oxigen, la 24,5 ata și 1 500°C. Gazul rezultat constă dintr-un amestec de hidrogen, monoxid de carbon, bioxid de carbon și o mică cantitate de metan, împreună cu componente volatile din cărbune. Acest amestec trece printr-un răcitor, și apoi un schimbător de căldură, unde se cedează căldura remanentă, separîndu-se gudroane, ape amoniacale și uleiuri grele (ele însele potențiale materii prime chimice). Fluxul gazos este condus apoi într-un convertizor de transformare a monoxidului de carbon în bioxid de carbon și hidrogen.

Curentul gazos se spală cu un solvent, ca de exemplu, metanol, pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat și a mercaptanilor. Ultimele urme ale acestor impurități se reține prin adsorbție pe o formă redusă de oxid de zinc. Gazul care intră în metanator conține doar cîteva p.p.m. din aceste produse.

Metanarea se realizează într-un reactor adiabatic cu pat fix, conținînd un catalizator pe bază de nichel, care inițiază reacția dintre hidrogen, bioxid de carbon și oxid de carbon, rezultînd metan. Reacția globală este exotermă. O variantă modificată a procedeului „British Gas catalytic rich gas" permite conducerea reacției în mod continuu la 500°C. Gazul rezultat conține 90—95% metan și are un conținut caloric de 24 700 cal.

Un element important al instalației îl constituie modul de comportare al cărbunelui în gazeificator. Aglomerarea și umflarea cărbunelui pot împieta asupra procesului de gazeificare. S-a decis, în consecință, testarea cărbunelui din estul și centrul S.U.A. care, avînd tendința de aglomerare și umflare, nu era potrivit pentru gazeificatoare de tip Lurgi. Se speră ca prin schimbarea unor parametri ai operației să se evite aceste dificultăți. Dacă încercările vor da rezultate pozitive, este așteptată construirea unor instalații similare în S.U.A., cu capacități de 7,1 mil. m³ gaz de cărbune/zi.

2. *Criza energetică a dus la concentrarea atenției spre dezvoltarea unor noi procedee de sintetizare a gazului natural și unor noi reactoare nucleare, încît problema realizării unor noi combustibili lichizi pentru motoare a trecut pe un plan secundar. Cercetătorii din S.U.A. prevăd însă obținerea unui combustibil lichid pentru motoare, care va putea fi folosit prin schimbări minime ale motoarelor actuale, producția lui neinterferînd, totodată, cu cea a combustibilului lichid clasic. Acest combustibil, numit combustibil metilic, este un amestec de metanol și cantități determinate de alcooli superiori, conținînd pînă la 4 atomi de carbon în moleculă. Ca materie primă au fost propuse toate tipurile de cărbune, deșeurile de cărbune și steriluri cărbunoase. Din acestea, se obține un gaz de sinteză — un amestec de hidrogen, bioxid de carbon și monoxid de carbon, care poate fi convertit catalitic în combustibil metilic.*

Procedeul propus implică utilizarea unui gazificator de cărbune flexibil, capabil să prelucreze orice tip de cărbune și să furnizeze procente maxime de hidrogen și monoxid de carbon. Gazul rezultat este purificat de particule solide și compuși cu sulf. Gazul purificat este convertit în combustibil metilic, avînd un cost competitiv cu gazul natural de substituție (SNG), în timp ce prin ardere, produce o cantitate mai redusă de poluanți.

Un astfel de gazeificator a fost construit deja la scară pilot și comercială. El este proiectat pentru presiuni joase și nu produce o proporție mai mare de gaz de sinteză în dauna metanului. Gazul rezultat se purifică și se desulfurizează în instalații convenționale.

Unul dintre avantajele combustibilului metilic constă în poluarea mai redusă prin ardere. Totodată, putînd folosi cărbune de calitate inferioară, instalația de gazeificare nu va fi afectată de deșeuri cărbunoase. Comparînd combustibilul metilic cu cel uzual, se poate constata o reducere a cantității de particule solide, a oxizilor de azot, monoxidului de carbon, lipsa compușilor cu sulf, a funinginii și cantități neglijabile de acizi, aldehide și hidrocarburi netransformate în gazele de ardere. Un alt avantaj îl constituie posibilitatea înlocuirii tetraetilplumbului cu combustibil metilic, ca aditiv în carburanți de motoare. Combustibilul metilic brut are o cifră octanică de 130 și poate fi amestecat pînă la 20% vol. cu benzina. Pe de altă parte, prin adaos de combustibil metilic, se mărește volumul combustibil al benzinei, fără să se reducă randamentul octanic și făcîndu-se modificări minime motoarelor.

Combustibilul metilic, în cantitățile și la costurile prevăzute, poate fi folosit și ca unguent de denitrificare, la tratarea apelor reziduale. Se prevede utilizarea lui, cu rezultate foarte bune, la încălzirea boilerelor și în instalații cu turbine. De asemenea, poate fi folosit ca materie primă în uzinele de SNG, reducîndu-se poluarea aerului și simplificîndu-se considerabil proiectarea instalației. Gazul purjat din instalațiile de metanol este bogat în hidrogen și poate fi folosit în sinteza amoniacului, rafinarea metalelor, a petrolului și la recuperarea sulfului. Are posibilități mari și ca agent combustibil în pilele de combustie. Investițiile pentru o instalație de combustibil metilic se apreciază la peste 154 mil. dolari, în funcție de condițiile locale și de utilitățile necesare. Prețul de vînzare cel mai scăzut va fi de 80 cenți/kJ. Se apreciază, totuși, ca preț mai realist, 97 cenți/kj.

Se presupune că o bună parte a combustibilului pentru motoare îl va constitui combustibilul metilic și aceasta încă înainte de anul 1980. Dacă cele mai optimiste estimări vor fi corecte, vor fi gata circa 20 uzine de producere a combustibilului metilic. Pînă în anul 1990, cifra va ajunge la 30, iar dacă utilitățile industriale vor folosi același combustibil, vor fi construite încă 60 de uzine.

Oricît de optimiste sînt estimările, combustibilul metilic trebuie să facă încă față unei confruntări cu uzinele SNG, obținute direct din cărbune. Totuși, procedeele de SNG sînt încă departe de faza comercializării sau chiar a încercării industriale. Această situație se datorește dificultății treptei de metanizare catalitică necesară pentru producția de SNG.

Procedeul de obținere al combustibilului metilic se bazează pe etape verificate la nivel industrial, cu produse care au fost deja comercializate, putînd deci ușor să intre în producție. S-ar putea ca acest combustibil metilic să umple golul dintre derivații țițeiului și SNG și produșii derivați.

3. *Doi chimiști de la Universitatea din San Diego, California au sintetizat partea activă a mioglobinei — proteină din mușchi. Compusul sintetic a prezentat aceleași proprietăți cu cel natural.*

Compusul sintetic este alcătuit dintr-o parte hemică cu fier a unei molecule tipice de mioglobină și o grupare imidazolică cu o stereopoziție specifică. Aceste elemente constituente creează condițiile fizice și chimice pentru legarea reversibilă a oxigenului, „aproximativ în același mod ca în molecula naturală" susțin autorii lucrării, dr. T. Taylor și studentul Chi Kuong Chang. Cercetările lor au relevat că porțiunea proteinică a mioglobinei nu este atît de importantă pentru activitatea ei, pe cît se credea.

Posibilitatea de a sintetiza partea activă — sau compușii similari — duce la îmbunătățirea plămînilor artificiali sau la substanțe care pot îmbunătăți capacitatea sîngelui de a transporta oxigen. Astfel de compuși pot elucida și fenomenele care au loc la legarea oxigenului de partea activă a moleculei de mioglobină, întrucît acestea nu au putut fi clarificate la molecula intactă.

Folosind date cristalografice, obținute cu raze X, pentru mioglobină, și cercetînd reprezentările stereoscopice obținute cu ajutorul unui calculator, cercetătorii au determinat că există „un mîner" compus din trei grupe metilenice, care menține gruparea imidazolică într-o configurație specifică.

Partea activă sintetică, care este feroporfirin-N (3-(1-imidazolil)-propil) amidă, a fost preparată în mai multe etape, plecînd de la clorofilă a, un compus ușor de obținut din spanac și alte plante. Clorura acidă a intermediarului piroporfirină XV a fost tratată cu 1-(3-aminopropil) imidazolil, obținîndu-se amida. Apoi amida a fost tratată cu sulfat feros/acid acetic și redusă cu ditionit de sodiu, obținîndu-se gruparea imidazolică, în aceeași configurație geometrică cu cea din produsul natural.

Comparînd spectrul în vizibil al produsului sintetizat cu cel al materialului de plecare sau al compusului în care fierul (II) este oxidat la fier (III), nu s-au găsit asemănări. Pe de altă parte, spectrul semăna foarte bine cu acela obținut cu mioglobină cu oxigen legat, din spermă de balenă.

4. *Prin hemoglobină natura a realizat o moleculă care leagă reversibil oxigenul în soluție. Actualmente, s-a reușit sintetizarea unui complex de fier, care prezintă aceleași proprietăți în soluție.*

Acest complex de fier (II) este o moleculă cu o cavitate deschisă lateral, alcătuită din molecule de 9,10-dihidroantracen, legate între ele prin punți în poziția 9,10. Toți complecșii cu fier sintetizați pînă acum reacționează ireversibil cu oxigenul în soluție, ducînd la autooxidarea fierului (II) la fier (III) (se cunoșteau doar substanțe care legau oxigenul reversibil în stare solidă).

Importanța noului compus constă nu numai în elucidarea unor probleme de structură a hemoglobinei și a altor proteine ce conțin hem, ci și în găsirea unui substitut sintetic pentru hemoglobină, în cazul obținerii lui cu randamente acceptabile.

Hemoglobina este esențială pentru existența organismului uman. Ea permite creșterea conținutului de oxigen al sîngelui peste limita scăzută impusă de solubilitatea acestuia în medii apoase, realizîndu-se astfel concentrația necesară pentru multe procese vitale. Hemoglobina este alcătuită din 547 aminoacizi, dispuși în patru lanțuri polipeptidice, fiecare conținînd o grupă hem prostetică. Fiecare hem poate lega molecula de oxigen, întreaga moleculă de hemoglobină preluînd patru molecule de oxigen.

Deși între proteinele diferitelor organisme pot să apară mici diferențe, grupa hem prostetică este prezentă la toate vertebratele. Hemul are o structură heterociclică, fiind format din patru inele pirolice, unite prin grupe metilenice. În centru, se află un atom de fier, care este legat covalent de patru atomi de azot. Deoarece în soluție atomul de fier poate forma șase legături covalente, legarea atomului de oxigen se face de atomul de fier. Prin oxigenarea-dezoxigenarea hemoglobinei, fierul rămîne în stare feroasă sau Fe (II). S-a constatat că sărurile de fier (II), după o reacție 1:1 cu oxigenul molecular, se transformă rapid, printr-un proces bimolecular ireversibil, în compusul cu fier (III). S-a presupus că procesul redox bimolecular poate fi împiedicat prin geometria moleculară a ligandului fierului (II), realizîndu-se astfel legarea reversibilă a oxigenului molecular. S-a presupus că o astfel de structură poate fi realizată prin construirea unei cavități moleculare, în care să fie suspendat atomul de fier (II), imitîndu-se astfel cele patru inele porfirinice din hemoglobină. Acest compus a fost realizat prin condensarea unei substanțe, prezentînd o cavitate deschisă lateral, formată din molecule de 9,10-dihidroantracen, legate prin punți în poziția 9,10, cu acetat feros anhidru, în dimetilformamidă, la 100°C. Produsul a fost recristalizat dintr-un amestec de dimetilformamidă-acetonitril, obținîndu-se prisme de culoare neagră-albastru închis.

Compusul obținut este un complex pătratic plan de fier (II) în care atomul de fier se află la baza unei cavități deschise lateral, cu o adîncime de 5 Å. Complexul leagă 1 mol de oxigen, în soluție de tetrahidrofuran/dimetoxietan, cu 4% piridină. Cantitatea de oxigen legată a fost determinată la presiune și temperatură constantă, cu o biuretă de gaz, folosind flacoane cu complex aflat sub azot.

Pentru dovedirea legării reversibile a oxigenului, s-a construit o celulă spectrală specială, prevăzută cu conexiuni pentru oxigen și vid. Celula putea fi menținută la —90°C. Toate măsurătorile asupra complexului au fost efectuate la temperaturi foarte joase, întrucît complexul oxigenat se descompune la o temperatură de peste —50°C într-o substanță cu structură necunoscută.

S-au obținut spectrele de absorbție ale unor probe în soluție de toluen-1% piridină. Prin soluție s-a trecut oxigen uscat, la —85°C, timp de patru minute, obținîndu-se o deplasare pronunțată a maximului de absorbție a soluției. După trei cicluri de congelare-decongelare (—196 la —78°C), se reproduce spectrul inițial.

Reproducerea spectrului inițial dovedește că acest complex s-a regenerat prin degazare, evidențiindu-se astfel legarea reversibilă a oxigenului molecular de complexul de fier (II). O altă dovadă a constituit-o diferența dintre spectrul complexului dezoxigenat și un complex analog, cu fier (III), preparat în prealabil. Diferența indică rămînerea în starea de fier (II) a fierului din complexul model, în timpul oxigenării-dezoxigenării. Complexul model reacționează, de asemenea, ușor cu monoxidul de carbon, dînd un complex 1:1. S-a preparat și un complex mai puțin împiedicat steric, cu adîncimea cavității de 2,2 Å. Acest complex a reacționat doar cu 0,5 moli de oxigen, într-un mod aparent ireversibil. Aceste experiențe dovedesc că stoichiometria și reversibilitatea reacției dintre acești complecși de fier (II) și oxigen depind de împiedicarea sterică a liganzilor complexului.

5. *A fost descoperită o nouă vitamină — vitamina Q — existentă într-un extract fosfolipidic, obținut din boabe de soia. Vitamina Q joacă un rol esențial în mecanismul de coagulare a sîngelui.*

Extractul de boabe de soia — a cărui compoziție exactă încă nu a fost determinată — a fost folosit ca un reactiv în testul consumului de protrombină pentru diagnoza hemofiliei și a altor afecțiuni hemostatice. Testele pozitive in vitro au fost extinse in vivo, obținîndu-se rezultate încurajatoare. S-a ajuns la concluzia că a fost descoperită o nouă vitamină, care a fost denumită Q.

La anunțarea acestor rezultate în anul 1972, reacția stîrnită în lumea științifică a fost redusă. De atunci, substanța a fost testată pe mai mult de 25 de pacienți. Evidențele clinice acumulate în această perioadă au confirmat tot mai mult presupunerile inițiale. Rezultate foarte bune s-au obținut în cazul telangiectaziei hemoragice ereditare (caracterizată prin sîngerări datorită unor leziuni capilare) și rezultate „promițătoare" în cazul altor afecțiuni legate de coagularea sîngelui.

Cercetătorii susțin că vitamina Q trebuie considerată un supliment alimentar și nu un medicament. Se presupune că vitamina este destul de răspîndită în alimente, încît, în general, nu va fi nevoie de suplimente vitaminoase. Există însă cazuri în care se impune administrarea vitaminei.

Cercetătorii fac apel la oamenii de știință interesați de rezultatele lor, pentru a le confirma sau infirma prin experimentări proprii.

6. *La sfîrșitul anului 1973, Allied Chemical a pus la dispoziție, spre utilizare, un nou grup de aliaje amorfe cu rezistență mare și la un preț redus. Din cauză că nu au o structură cristalină, au fost numite aliaje Metalglass.*

Primele materiale oferite sînt sub formă de benzi sau panglici. În cursul acestui an, este prevăzută realizarea unor noi sortimente, prin introducerea sîrmei în aliajele amorfe Metalglass.

Cea mai caracteristică calitate a noului material este că, spre deosebire de aliajele convenționale, care au o structură policristalină, acestea au o structură atomică complet la întîmplare a metalului topit. Această necristalinitate se datorește răcirii extrem de rapide, de la 1000 la 1500°C (în funcție de compoziție), la temperatura camerei, cu o viteză de 1000°C pe milisecundă (1 mil. grade Celsius/s). Această viteză de răcire este de circa 100 mil. ori mai mare decît necesarul, pentru a împiedica cristalizarea sticlei topite. Principalele rezultate ale cercetărilor întreprinse de firma amintită sînt :

— stabilirea unor compoziții relativ ieftine care pot fi folosite pentru a obține aliaje amorfe;

— *punerea la punct a unui procedeu de răcire extrem de rapid, ceea ce împiedică cristalizarea aliajului topit;*

— *posibilitatea de a fabrica direct, la scară industrială, produsele din materialul topit.*

În ultimii zece ani, a crescut interesul pentru aliajele amorfe, datorită proprietăților lor fizico-chimice. O calitate importantă este lipsa — datorită structurii amorfe — a zonelor care delimitează grăunții de cristale. Astfel de zone tind să slăbească aliajele convenționale și să le facă vulnerabile la atacul chimic.

Aliajele metalglass pe bază de fier au o rezistență mecanică de 21 000—26 350 kg/cm², comparabilă cu a oțelurilor speciale, care este de 24 500—26 350 kg/cm². În consecință, aceste materiale pot fi folosite la armarea cauciucului sau a materialelor plastice.

Datorită bunei conductibilități, metalglass-ul poate fi îndoit la 180°C, fără să se rupă. Aliajele pe bază de fier sînt neobișnuit de tari, 600—700 pe scara Vickers. De aici, și faptul că pot fi folosite în acele domenii în care duritatea este importantă. În plus, aliajele amorfe de tip metalglass sînt foarte rezistente la agenți chimici.

★

Cercetătorii niponi de la Societatea Electric Co. au pus la punct un semiconductor în infraroșu pentru laser, care poate fi utilizat fără întrerupere timp de 3000 ore, față de 100 ore, durata de viață atinsă în prezent de asemenea semiconductoare. Savanții japonezi speră să ajungă la 10000 ore de funcționare pentru acești semiconductori.

Originalitatea acestora constă, printre altele, în introducerea, în cristalul care emite raze laser, a unor mici cantități de aluminiu.

★

Institutul de cercetări de construcții, aparținînd Ministerului Construcțiilor din Japonia, a pus la punct un procedeu continuu care permite obținerea betonului ce conține încorporat materiale plastice. Noul beton este de trei ori mai rezistent decît cel obișnuit.

Spre deosebire de betonul cu rășini fabricat prin amestecarea cimentului cu materialul plastic, betoanele cu încorporație de polimeri se obțin prin prepararea prealabilă a betonului, și apoi injectarea sub vid a stirenului monomer. Materialul rezultat este încălzit sub presiune, după ce s-a adăugat, în prealabil, drept catalizator, trimetilol sau trimetilacrilat de propan. Aceste betoane rezistă mult mai bine la eroziune, apă și produse chimice.

★

În Republica Democrată Germană, a fost pusă la punct, de către un institut specializat din Leipzig, în colaborare cu întreprinderea RAW Einheit din Engelsdorf, o metodă nouă de purificare a efluenților ce conțin petrol. Se afirmă că fracționarea emulsiilor ce conțin petrol și grăsimi se realizează simplu și economic. Procedeul verificat în instalația-pilot permite purificarea unor volume mari de efluenți.

★

S-a pus la punct un procedeu de obținere a mercurului din minereu sărac, fără producerea de bioxid de sulf sau vapori de mercur poluanți. Procedeul, care este o extindere a unui procedeu de obținere a aurului, constă în oxidarea minereului de mercur, amestecat în prealabil cu saramură, printr-o tehnică de electro-oxidare, astfel încît mercurul se dizolvă. Metalul poate fi izolat din soluție prin precipitare cu pulbere de zinc sau fier.

★

În S.U.A., s-a realizat o baterie de substanță anorganică (litiu). Bateria este rezultatul unor cercetări asupra electroluminiscenței unor lichide anorganice și funcționează pe baza descompunerii electrochimice a unui solvent organic (conținînd o sare anorganică) la un electrod de carbon și a oxidării unui electrod de litiu în timpul descărcării celulei.

★

Firma Gulf General Atomic Co. preconizează obținerea hidrogenului din apă, pe baza unei tehnologii nucleare. Se fac studii pentru aplicarea tehnologiei bazate pe reactoare de înaltă temperatură, răcite cu gaz la obținerea hidrogenului pur. Din punct de vedere ecologic, această alternativă fiind mai puțin costisitoare decît tehnologiile electrochimice.

★

În S.U.A. s-a vîndut prima licență pentru fabricarea unui material metalic tratat cu fluoruri, care are proprietăți autolubrifiante la temperaturi înalte. Prima tehnologie de acest fel a fost descrisă încă din anul 1967, constînd în impregnarea unor aliaje poroase de nichel, cobalt sau fier cu fluoruri, industrializarea ei făcîndu-se de-abia în anul 1973.

★

S-a pus la punct obținerea „aspirinei lichide". Prin dizolvarea acidului acetilsalicilic într-un mediu glicolic, s-a obținut un aduct cu glicolul, care stabilizează acidul salicilic. Depozitînd „aspirină lichidă" timp de 1 an la temperatura camerei, aceasta a pierdut doar 5% din activitatea ei.

★

Acidul peroxidiclormaleic este un nou reactiv pentru N-oxidarea heterociclilor. Compusul se obține prin tratarea anhidridei diclormaleice cu H_2O_2 de 90%, într-un solvent polar inert. A fost folosit, îndeosebi, pentru N-oxidarea de diverse clorpiridazine, obținîndu-se cu randamente bune (peste 75%) N-oxizii corespunzători. N-oxidarea acestor combinații cu alți peroxiacizi a avut loc deseori cu randamente slabe, fiind necesară izolarea produsului prin cromatografie.

★

Țesuturile pot fi protejate împotriva radiațiilor, cu ajutorul unor detergenți cu azot cuaternar, ca clorura de cetil piridiniu. S-a dovedit că acești compuși protejează celulele aflate în jurul unei tumori tratate prin radioterapie, realizînd condițiile pentru dezvoltarea unor celule sănătoase, după ce cancerul a fost distrus prin iradiere.

★

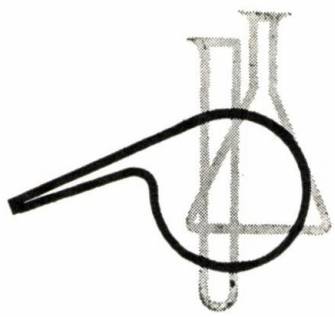
La Universitatea din Missouri — S.U.A. s-au întreprins cercetări asupra apelor acide reziduale din mine. S-a pus la punct un procedeu pentru purificarea acestora cu cărbune parțial oxidat.

Oxidarea parțială a cărbunelui cu acid azotic și cu acid clorhidric duce la formarea unei substanțe humice, cu proprietăți acido-neutralizante și chelatizante. Trecîndu-se o apă reziduală de mină de cărbuni simulată printr-o coloană cu o astfel de substanță, s-au obținut reduceri de impurități pînă la 0,1% săruri de fier și 1% săruri de cupru și cadmiu din cantitatea inițială, pH-ul crescînd de la 2 la 7.

★

Agenția pentru protecția mediului înconjurător (E.P.A.) din Statele Unite a hotărît să instituie restricții de folosire a aditivilor pe bază de plumb în benzine, motivînd că ar aduce prejudicii sănătății umane. Se prevede reducerea aditivilor pe bază de plumb la 0,45 g/l benzină pînă la 1 ianuarie 1975 și 0,13 g/l benzină pînă la 1 ianuarie 1979.

Totodată, s-a anunțat că pînă la 1 iulie 1974, va fi pusă în circulație o benzină fără aditivi cu plumb. Toate aceste măsuri, precizează E.P.A., nu vor avea efecte dăunătoare asupra problemei crizei de energie.



Am reținut

pentru dumneavoastră

Problema creşterii preţurilor materiilor prime necesare industriei chimice devine tot mai acută. În numărul trecut al revistei, la această rubrică, acest fenomen a fost exemplificat prin creşterea preţurilor rocilor fosfatice în S.U.A. în anul 1974, în comparaţie cu anii 1972 şi 1973. Pentru aceeaşi materie primă, se indică preţurile rocilor fosfatice marocane, valabile pe o perioadă de şase luni, începînd de la 1 ianuarie 1974, cu menţiunea că sînt, în medie, de trei ori mai mari decît cele practicate în anul 1972 şi că sînt, în medie, de circa 2,5 ori mai mari decît cele ale fosfaţilor de Florida. Aceste preţuri, anunţate la sfîrşitul lunii octombrie de Oficiul producătorilor de roci fosfatice din Maroc, nu au la bază o creştere reală a cheltuielilor de producţie.

70% TPL	37,50 dolari/t	f.a.s.	Safi
72% TPL	40,00 dolari/t	f.a.s.	Casablanca
75% TPL	42,00 dolari/t	f.a.s.	Casablanca
77% TPL	47,25 dolari/t	f.a.s.	Casablanca
80% TPL	50,00 dolari/t	f.a.s.	Casablanca

Fabricarea îngrăşămintelor fosfatice folosind roca fosfatică la aceste preţuri face imposibilă menţinerea preţurilor la îngrăşămintele cu fosfor, iar o creştere exagerată a preţului acestora pune sub semnul întrebării eficienţa economică a îngrăşămintelor în agricultură, aşa încît este de aşteptat ca nivelul de preţ solicitat de producătorii marocani să nu se poată menţine vreme îndelungată.

Preţul îngrăşămintelor fosfatice contractate în semestrul al II-lea al anului 1973, pentru a fi livrate în primul semestru al anului 1974, a variat după cum urmează:

— superfosfatul triplu pe bază de fosfaţi de Florida 124—124,8 dolari/t;

— superfosfatul triplu pe bază de fosfaţi marocani 138 dolari/t;

— superfosfat triplu pe bază de fosfaţi din Africa de sud 140—145 dolari/t;

— fosfatul diamonic importat din America de nord de către India, la preţuri variind între 112,75 şi 117,25 dolari/t;

— fosfatul diamoniu importat din America de nord de către Vietnamul de Sud, la preţuri variind între 115 şi 119,25 dolari/t;

— îngrăşămintele complexe de tipul 15—16—8 şi 20—20—15 achiziţionate de Vietnamul de Sud s-au contractat preţul de 120,69 şi respectiv 140,02 dolari/t.

Creşterea preţului rocilor fosfatice ridică tot mai intens folosirea acestora direct în sol, îngrăşămîntul acesta purtînd numele de hiperfosfat. Compania franceză Reno, care a lansat pe piaţă acest produs, selectează rocile fosfatice după provenienţă, preferînd anumite zăcăminte din nordul Africii. Proba solubilităţii acestora în sol se face determinînd solubilitatea rocii într-o soluţie de acid formic de 2%. În Piaţa Comună din Europa de vest s-a acceptat că produsul poate fi utilizat ca îngrăşămînt, dacă conţine minimum 55% P_2O_5 solubil în acid formic 2%. Roca fosfatică ce corespunde acestei condiţii este măcinată pînă la atingerea unei fineţe care să asigure trecerea produsului în proporţie de 90% prin sita de 300 de ochiuri de 0,05 mm, fineţe ce a fost determinată după multe teste agronomice. Această pulbere fină crea dificultăţi în aplicare. Ca urmare a unor cercetări intense, grupul Reno a pus la punct un procedeu de granulare care nu afectează calităţile de solubilizare ale hiperfosfatului în acizii humici din sol. Procedeul de granulare este utilizat de aproape cinci ani în instalaţii de hiperfosfat din America Latină şi din Europa. Granulele obţinute nu se sfărîmă în timpul manipulării, dar se dezintegrează imediat ce vin în contact cu umiditatea din sol. Hiperfosfatul apare foarte indicat atît în regiunile tropicale, cît şi în cele cu climă temperată pentru solurile acide supuse irigaţiei sau în terenuri cu precipitaţii atmosferice frecvente. Realizarea hiperfosfatului fiind simplă, investiţia este relativ redusă, conform unor estimări recente, o instalaţie de hiperfosfat granulat de 50 000—80 000 t/an costînd între 2,5 şi 3,5 mil. dolari.

În cazul regiunilor cu climă temperată, la solurile acide hiperfosfatul este foarte indicat ca atare. În solurile neutre el trebuie amestecat cu săruri de amoniu şi de potasiu, pentru a fi livrat sub formă de îngrăşămînt mixt.

Fabrici de hiperfosfat funcţionează în Franţa, R. F. Germania, Maroc, Canada, Brazilia, Uruguay, Argentina, Chile şi Austria. Instalaţia din Austria, amplasată la Pischeldorf, lîngă Viena, a fost pusă în funcţiune în anul 1968, cu o capacitate de producţie de 90 000 t/an şi produce îngrăşăminte P.K.

Industria de îngrăşăminte cu fosfor din Uniunea Sovietică a cunoscut, în anul 1973, o amplă dezvoltare. Încă din anul 1972, a început construcţia uzinei de la Balakovo, care va dispune de o capacitate de producţie de 560 000 t/an P_2O_5, ceea ce corespunde unei capacităţi de producţie de 380 000 t/an acid fosforic. Prima linie de superfosfat triplu cu o capacitate de producţie de 130 000 t/an P_2O_5 corespunzînd unei producţii de îngrăşăminte standard de 700 000 t/an (echivalentă unui îngrăşămînt cu 19% P_2O_5) va fi pusă în funcţiune în acest an. Pentru asigurarea necesarului de acid sulfuric în anul trecut s-a pus în funcţiune o instalaţie de acid sulfuric de 360 000 t/an, iar, în anul 1974 se va pune în funcţiune încă o linie de acid sulfuric de 180 000 t/an, folosind ca materie primă sulful elementar. Ambele instalaţii s-au realizat pe baza unei documentaţii poloneze.

La Almalik, la sfîrşitul anului trecut, a fost pusă în funcţiune o instalaţie de fosfat monoamonic (12-48-0) cu o capacitate de producţie de 130 000 t/an P_2O_5. De asemenea, pe aceeaşi platformă se construieşte o instalaţie de 50 000 t/an îngrăşăminte complexe prin procedeul carbonitric.

La Kingisep, s-a pus în funcţiune o instalaţie de fosfat monoamonic (11-46-0), cu o capacitate de producţie de 130 000 t/an P_2O_5, alcătuită din două linii tehnologice. La Revda, s-a pus în funcţiune, la sfîrşitul anului 1972, o instalaţie de superfosfat triplu de 65 000 t/an P_2O_5, iar la sfîrşitul anului 1973, o a doua instalaţie cu o aceeaşi capacitate de producţie. La Voskresensk, s-au construit noi capacităţi de producţie pentru acid fosforic şi fosfat monoamonic.

În paralel cu aceste capacităţi noi, s-au îmbunătăţit tehnologiile şi s-au mărit capacităţile de producţie la multe din instalaţiile existente.

Pentru asigurarea cu materii prime a acestor noi instalaţii, s-au extins şi capacităţile de extracţie şi prelucrare a zăcămintelor de fosfaţi naturali. Prin extinderile efectuate în peninsula Kola, producţia de fosfaţi concentraţi a anului 1973 a crescut la 13 mil. t, urmînd să crească în continuare pînă la 14,5—15,3 mil. t în anul 1975. În paralel, s-au extins rapid exploatările din Kara Tau şi au început exploatările la Actiubinsk, în nordul Kazahstanului.

Pentru acoperirea necesarului intern de îngrăşăminte fosfatice în continuă creştere, Uniunea Sovietică a recurs şi la importul acestor produse. Printre acordurile de lungă durată în care sînt incluse şi astfel de produse, figurează cel încheiat cu S.U.A., în care se prevede livrarea de către aceasta, pe timp de 20 de ani, a cîte unui mil. t anual de P_2O_5. În prima perioadă,

S.U.A. urmează să livreze îngrăşăminte cu fosfor, iar începînd din anul 1978, acid superfosforic. În ceea ce priveşte achiziţiile de îngrăşăminte fosfatice din vestul Europei, începînd din anul 1972, Uniunea Sovietică a încheiat contracte pe termen de 5 ani pentru importul de superfosfat, oferind, în compensaţie, îngrăşăminte potasice. Cu Marocul se duc tratative pentru exploatarea în comun a unor mine de zăcăminte fosfatice în această ţară. Tratative similare se duc şi cu Egipt, pentru exploatarea în comun a rocilor fosfatice din zăcămintele de la Abu Tartin. În Irak, exploatarea unor zăcăminte fosfatice se face cu asistenţă tehnică sovietică.

Importul unor cantităţi mari de roci fosfatice din bazinul mediteranean va duce la dezvoltarea, în continuare, a industriei de îngrăşăminte fosfatice în nordul Mării Negre, pentru transformarea acestora în îngrăşăminte concentrate şi complexe.

Industria petrochimică s-a dovedit, în ultimii ani, a fi una din cele mai dinamice subramuri ale industriei chimice pe plan mondial, indicele mediu de creştere al producţiei variind între 8 şi 12% anual. La nivelul anului 1974, se apreciază că volumul producţiei mondiale de produse petrochimice va atinge 4,9 miliarde dolari, din care producţia din S.U.A. va atinge circa un miliard de dolari. Cu toată penuria de petrol şi cu toată creşterea preţului tonei de ţiţei, experţii apreciază că industria petrochimică va fi ultimul sector consumator care va suferi influenţele negative în ceea ce priveşte ritmul de creştere al producţiei. În ţările ce dispun de o industrie dezvoltată, industria petrochimică ocupă un loc important. În S.U.A., de exemplu, industria petrochimică şi ramurile industriale ce prelucrează aceste produse ocupă patru milioane de salariaţi şi produce circa un sfert din producţia totală de bunuri materiale. Pe baza unor analize recente, pentru un om ocupat în industria petrochimică, se creează patru pînă la zece luni de muncă în celelalte ramuri care prelucrează aceste produse, atît în S.U.A., cît şi în ţările vest-europene. Principalele grupe de produse derivate ale industriei petrochimice sînt fibrele sintetice, cauciucurile sintetice, materialele plastice, amoniacul, ureea, metanolul. În continuare se expun noile tehnologii puse la punct în ultimul timp în industria petrochimică.

Fabricarea acidului acetic din n-butene prin procedeul Bayer

Procedeul constă din condensarea *n*-butenelor cu acid acetic, cu formare de acetat de butil secundar, care, oxidat în fază lichidă, duce la obţinerea a trei molecule de acid acetic. Din cele trei molecule rezultate, o moleculă de acid acetic este reciclat, aşa încît dintr-o moleculă de *n*-butenă rezultă două molecule de acid acetic. Prima fază a reacţiei, condensarea *n*-butenei cu acid acetic decurge în fază lichidă la temperaturi variind între 100 şi 120°C şi la presiuni variind între 15 şi 25 at. Catalizatorul folosit, o răşină schimbătoare de ioni, este suspendat în masa de reacţie şi după terminarea reacţiei este separat cu ajutorul unei centrifuge şi reintrodus în şarja următoare. După separarea catalizatorului, masa de reacţie este introdusă într-o coloană de separare, pentru a separa acetatul de butil rezultat de *n*-butena nereacţionată. Acetatul de butil este apoi oxidat în fază lichidă la 200°C şi la presiunea de 60 at, cu aer, fără catalizator. Căldura de reacţie este preluată şi valorificată sub formă de aburi. După depresionare, masa de reacţie este spălată cu acid acetic, iar gazele reziduale, conţinînd şi oxigen, sînt arse într-un generator de abur care acţionează turbina de aer comprimat. Produsele lichide rezultate din reacţie, respectiv acidul acetic brut, este supus unei distilări azeotropice în care se separă acetatul de butil nereacţionat, împreună cu apa şi cu produsele secundare volatile. Acest amestec după separarea apei este reintrodus în circuit. Acidul acetic rezultat din coloană este supus unei a doua distilări, pentru eliminarea produselor cu puncte de fierbere mai ridicate. După această distilare, el mai este supus unei a treia distilări, pentru a obţine produsul pur. Consumul de *n*-buten pe tona de acid acetic este de 0,8 t. Procedeul descris încă nu a fost industrializat. Spre deosebire de acest procedeu, procedeul BASF, care este industrializat într-o instalaţie de 30 000 t/an în R. F. Germania şi într-o altă instalaţie de 45 000 t/an în S.U.A., foloseşte ca materie primă, în sinteza acidului acetic. metanolul şi oxidul de carbon, în prezenţa apei la temperaturi de 250°C şi la presiunea de 650 at, în prezenţa iodurii cobaltoase drept catalizator. Procesul are loc într-un reactor în mod continuu. Acidul acetic brut rezultat este separat de produsele gazoase şi de metanolul nereacţionat şi de catalizator. Apoi, este supus unei distilări azeotropice şi, în final, unei a treia distilări, pentru obţinerea unui acid de 99,8%. Procedeul descris necesită, pentru obţinerea unei tone de acid acetic, 610 kg metanol pur şi 630 Nm^3 oxid de carbon.

Acidul acrilic obţinut prin oxidarea propilenei se poate realiza prin patru procedee, şi anume SOHIO, TOYO SODA, MITSUBISHI şi SHOKUBAI. În procedeul Sohio, propilena, împreună cu aerul şi aburul, sînt introduse în două reactoare cu catalizator în pat fix, la presiuni între 2 şi 4 at şi temperaturi pînă la 350°C. Căldura de reacţie este preluată sub formă de aburi. După răcirea produselor de reacţie şi combustia fracţiei volatile, fracţia lichidă este supusă extracţiei cu un solvent, iar extrasul, separat prin distilare, în acid acrilic şi solvent, care este recuperat. Din acest procedeu rezultă un acid cu o concentraţie de 95% apt pentru esterificare. Printr-o nouă extracţie şi fracţionare se poate separa acidul acetic şi se obţine un acid acrilic pur.

În Procedeul Toyo Soda, care foloseşte aceiaşi reactanţi, şi tot două reactoare în serie, temperatura de reacţie în primul reactor este de 330—370°C şi de 260—300°C în al doilea reactor. Produsele de reacţie din al doilea reactor sînt răcite brusc cu apă obţinîndu-se o soluţie de 20% acid acrilic. Acidul rezultat este concentrat prin extracţie şi distilare azeotropică. Acidul acrilic astfel obţinut este supus apoi unei noi distilări, pentru separarea acidului acetic. Randamentul în acid acrilic faţă de propilenă este de 67%. Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi sînt următoarele, pe tona de acid acrilic:

propilenă	0,88 t
aburi	1 t
apă de răcire	1000 m^3
energie electrică	1100 kWh

Conform unor estimări la preţurile din S.U.A., o instalaţie cu o capacitate de producţie de 40 000 t costă zece mil. dolari. Procedeul Mitsubishi, asemănător celor două descrise anterior, se deosebeşte prin purificarea acidului acrilic, care constă în acest procedeu din esterificarea acidului brut cu alcool etilic. După esterificare, esterul este separat de acidul şi alcoolul nereacţionat, care sînt reciclate. Esterul brut este purificat prin distilare. Procedeul a fost aplicat într-o singură instalaţie industrială. Procedeul Shokubai care produce acid acrilic şi esteri în mod similar realizează un consum specific de numai 750 kg propilenă 100%, sub formă de propilenă tehnică, 3 t aburi şi 550 kWh energie electrică pe tona de acid acrilic. Pentru realizarea unei tone de acrilat de metil prin acest procedeu sînt necesare 900 kg acid acrilic, 400 kg metanol, 5,5 t aburi, 40 kWh şi 20 m^3 apă. În Japonia, funcţionează o instalaţie cu o capacitate de producţie de 35 000 t/an prin acest procedeu.

Anilina se fabrică conform unui procedeu de amonoliză a fenolului pus la punct de Scientific Design, într-o instalaţie cu o capacitate de 20 000 t/an în Japonia. Fenolul vaporizat şi supraîncălzit, amestecat cu amoniacul, sînt introduse într-un reactor cu catalizator în strat fix cu formarea de anilină şi apă. Produsele de reacţie sînt răcite, iar amoniacul nereacţionat separat, comprimat şi reciclat. Apa de reacţie este separată din anilină prin distilare. Pentru obţinerea unei aniline de puritate, aceasta este supusă unei distilări pentru eliminarea produselor cu punct de fierbere mai ridicat. Procedeul se caracterizează printr-un catalizator care permite obţinerea unor randamente practic cantitative atît în raport cu fenolul, cît şi cu amoniacul, aşa încît operaţia de purificare a anilinei formate e simplă, datorită cantităţilor foarte mici de produse secundare. Printre numeroasele procedee utilizate pe scară industrială la fabricarea caprolactamei, se analizează trei procedee mai noi, şi anume:

— Procedeul Inventa, care foloseşte ca materie primă ciclohexanul sau, alternativ, benzen sau fenol. Oxidarea ciclohexanului decurge în fază lichidă la presiuni şi temperaturi ridicate. Produsele de oxidare, un amestec de ciclohexanonă, ciclohexanol, mici cantităţi de subproduse şi ciclohexanul nereacţionat sînt supuse saponificării. Subprodusele neutralizate sînt separate şi destinate combustiei sau valorificate pe linia uleiurilor sintetice, iar produsele nesaponificate sînt supuse distilării, ciclohexanul nereacţionat este reciclat la oxidare, iar ciclohexanolul este dehidrogenat la ciclohexanonă, care este purificată. Pentru obţinerea sulfatului de hidroxilamină se foloseşte o tehnologie proprie, care permite reducerea substanţială a cantităţii de sulfat de amoniu rezultată ca

subprodus. Amoniacul este oxidat la oxizi de azot care reacționează cu hidrogenul și acidul sulfuric, în prezența unui catalizator, cu formarea de sulfat de hidroxilamină. Ciclohexanona pură reacționează cu sulfatul hidroxilaminei, cu formarea ciclohexanonoximei. Prin transpoziția Beckmann, ciclohexanonoxima este transformată în caprolactamă, în prezența oleumului. Caprolactama brută este neutralizată, purificată, și apoi cristalizată. Sulfatul de amoniu rezultat în soluție ca subprodus este cristalizat prin concentrare într-un evaporator multiplu. Costul unei instalații, de 50 000 t/an, costă la limita bateriei circa 110 mil. franci elvețieni.
Consumurile specifice ale materiei prime și utilități pe tona de caprolactamă sînt următoarele:

ciclohexan	1,01 t
oleum (100% SO_3)	1,1 t
amoniac	0,96 t
acid sulfuric	0,7 t
hidrogen	470 Nm^3
oxigen	380 Nm^3
catalizator	32 fr. elvețieni
utilități	200 fr. elvețieni.

Instalațiile în construcție sau în exploatare ce folosesc acest procedeu pe plan mondial depășesc o capacitate totală de 320 000 t/an și sînt amplasate în Japonia, India, Polonia, Spania, Elveția și Turcia.

— Procedeul Snia-Viscoza folosește ca materie primă toluen de calitate corespunzătoare nitrării, hidrogen, amoniac și oleum. Toluenul este oxidat cu aer la 160°C și 10 at, cu formare de acid benzoic în proporție de 30% în toluen, plus mici cantități de produse intermediare. Prin fracționarea produselor de reacție se separă toluen nereacționat și produse intermediare care sînt reintroduse în circuitul de fabricație, acid benzoic pur, și o fracțiune de produse grele. În prezența unui catalizator de paladiu, acidul benzoic este hidrogenat sub presiune într-o serie de reactoare cu amestecător, la temperatura de 170°C și la presiunea de 10 at, rezultînd acid ciclohexancarboxilic. Acesta este tratat cu oleum și cu acid nitrosilsulfuric, cu formarea de caprolactamă. Procesul este continuu și decurge într-un reactor în mai multe trepte. Temperatura de reacție este controlată prin evaporarea ciclohexanului. Produsele de reacție sînt diluate cu apă. Acidul ciclohexancarboxilic nereacționat este reciclat. Masa de reacție acidă rezultată la fabricarea caprolactamei este neutralizată cu amoniac, cu formare de sulfat de amoniu. Se obține o caprolactamă de bună calitate pentru fibre, pentru care, pe tonă, se consumă:

toluen	1,11 t
amoniac	1,3 t
oleum	3 t
hidrogen	800 Nm^3

și rezultă 4,2 t sulfat de amoniu ca subprodus. Pe baza acestui procedeu, funcționează în Italia două instalații, una de 16 000 t și una de 80 000 t/an.
Procedeul DSM-Stamicarbon, care folosește ca materie primă ciclohexanonă amoniac și hidrogen, permite obținerea unor cantități reduse de sulfat de amoniu. Hidroxilamina este obținută într-un reactor gaz-lichid din ioni nitrici și hidrogen, în prezența unui metal nobil drept catalizator. Hidroxilamina formată reacționează cu ciclohexanonă, în prezența unui solvent organic, cu un randament de 98%, la un *p*H mic. Ciclohexanona nereacționată reacționează, în faza următoare, la un *p*H mai ridicat, obținîndu-se astfel o conversie de 100%. Ciclohexanonoxima formată este separată de solvent prin distilare și trimisă în instalația de fabricare a caprolactamei, unde este amestecată cu oleum. Neutralizarea acidului sulfuric se face cu amoniac, cu formare de sulfat de amoniu ca subprodus.
Consumurile specifice pe tona de caprolactamă prin procedeul descris sînt următoarele:

Ciclohexanonă	905 kg
Amoniac	805 kg
Acid sulfuric (100%)	1 386 kg
Hidrogen	96 kg
Abur	6,6 t
Energie electrică fără includerea comprimării hidrogenului	224 kWh
Apă de răcire	1 100 m^3
Apă de proces	2,5 m^3

Pe tona de caprolactamă rezultă 1,8 t sulfat de amoniu. Procedeul descris este utilizat industrial în 6 instalații amplasate în S.U.A., Anglia și Japonia.
Dintre procedeele de fabricare a ciclohexanului prin hidrogenarea catalitică a benzenului sînt de menționat:

— Procedeul Atlantic Richfield, în care benzenul este hidrogenat în fază lichidă, căldura de reacție fiind valorificată. Masa de reacție este răcită brusc după terminarea reacției, hidrogenul nereacționat reciclat, iar ciclohexanul supus purificării. În continuare se indică, comparativ, puritatea materiei prime folosite și a ciclohexanului rezultat:

	Benzen	Ciclohexan
Parafine %	0,015%	0,015%
Metilciclopentan	0,01%	0,01%
Benzen	99,95%	0,001%
Ciclohexan	0,015%	99,964%
n-heptan	0,002%	0,002%
Metil ciclohexan	0,003%	0,008%
Toluen	0,005%	0,0000%

Punctul de solidificare al benzenului folosit este 5,5°C, iar cel al ciclohexanului rezultat, 6,46°C.
Costul unei instalații de 40 000 t/an ciclohexan este apreciat la 700 000 dolari. În prezent, acest procedeu este aplicat într-o instalație în S.U.A. și într-una în curs de construcție în Argentina.

— Procedeul IFP, în care hidrogenarea benzenului decurge, de asemenea, în fază lichidă obținîndu-se un ciclohexan cu 99,8% puritate (punct de topire 6,2°C), dacă se pornește de la un benzen cu un punct de topire de 5,4°C. O instalație cu o capacitate de producție de 100 000 t/an investiții la limita bateriei este estimată la 1 350 000 dolari. Acest procedeu este aplicat în zece instalații industriale, cu o capacitate de producție totală de 650 000 t/an.
În fabricația alcoolului etilic se descriu următoarele trei procedee:

— Procedeul Shell de hidratare directă a etilenei în fază de vapori. Cei doi reactanți, etilena și apa, după ce sînt preîncălziți la temperatura de reacție, trec printr-un reactor catalitic de înaltă presiune în care are loc formarea etanolului. Produsele rezultate din reacție sînt răcite pentru separarea etanolului de etilena nereacționată. Din gaze, după separarea etanolului antrenat etilena este recirculată. Etanolul brut este purificat prin distilare, obținîndu-se un azeotrop cu 95% vol. etanol. Pentru obținerea unui alcool etilic absolut, apa din azeotrop este eliminată prin folosirea unui alt agent de antrenare. Etanolul astfel rezultat poate fi utilizat în scopuri cosmetice. Randamentul de conversie al etilenei la etanol este de peste 97%. Procedeul descris este folosit în diferite variante de Shell Chemicals în S.U.A., de British Petroleum în Anglia de Erdölchemie în R. F. Germania și de două firme japoneze.

— Procedeul Union Carbide este similar procedeului Shell, cu mențiunea că recirculă apa din proces, reducînd consumul acesteia pînă la 20%. Procedeul este folosit într-o instalație din Texas, cu o capacitate de 350 000 t/an.

— Procedeul U.S. Industrial Chemicals permite obținerea prin hidratarea etilenei a alcoolului etilic și a eterului etilic de cinci calități — anhidru, farmaceutic, rafinat, tehnic și comercial. În procesul de hidratare a etilenei, în funcție de condițiile de lucru folosite, se pot obține cantități variabile de alcool și eter, în funcție de cerințele pieții. Procedeul este aplicat într-o instalație industrială în S.U.A.
La fabricarea anhidridei maleice, procedeul Alusuisse oxidează benzenul într-un curent de aer cald, purificat, folosind un raport de benzen: aer de 1 : 30, într-un catalizator în pat fix, căldura de reacție fiind preluată cu ajutorul sărurilor topite și transformată în aburi ce sînt folosiți la distilarea anhidridei rezultate. Produsele rezultate din reactor sînt răcite în două trepte, în prima condensîndu-se 50—60% din cantitatea de anhidridă maleică formată, iar restul, în a doua treaptă. Purificarea anhidridei maleice decurge într-un deshidrator special, în care este deshidratată continuu. Acesta este un evaporator în film continuu sub vid, vaporii de apă rezultați fiind reciclați după condensare în scruberul de spălare a

gazelor de reacție. Anhidrida maleică astfel deshidratată este supusă, în final, unei distilări sub vid. Procedeul descris permite obținerea unei anhidride maleice cu o puritate de minimum 99,7%, cu un punct de solidificare minimum de 52,4°C și cu un indice Hazen de culoare în stare topită de maximum 70. Consumul specific de benzen pe tona de anhidridă maleică este de 1125 kg. În prezent, procedeul este aplicat industrial în patru instalații. În afara acestora, pe baza aceluiași procedeu, mai sînt în curs de construcție încă două instalații, una în Brazilia și alta în Africa de sud.

La fabricarea stirenului prin alchilarea benzenului cu etilenă, urmată de dehidrogenarea etilbenzenului, sînt de menționat următoarele procedee:

— Procedeul Union Carbide — Badger, în care benzenul este alchilat în prezența clorurii de aluminiu cu formare de etilbenzen brut. Acesta este tratat pentru eliminarea clorurilor și apoi purificat prin distilare, pentru separarea polietilbenzenului, care este reciclat. Deshidratarea etilbenzenului la stiren are loc sub presiune și temperatură, în prezența aburului supraîncălzit. Ca produse secundare se formează mici cantități de benzen și toluen. O primă coloană de distilare este utilizată pentru separarea acestor hidrocarburi din stirenul brut format. Benzenul și toluenul recuperate astfel sînt reintroduse în procesul de alchilare. Stirenul purificat este trecut, în continuare, prin alte două coloane, pentru a elimina etilbenzenul nedehidrogenat, precum și alte produse secundare. Pentru a minimaliza procesul de polimerizare, înainte de a fi distilat, stirenului i se adaugă un inhibitor de polimerizare. Procedeul este aplicat la 16 instalații industriale.

— Procedeul Lummus-Monsanto, similar cu cel descris anterior, cu deosebirea că nu numai alchilarea benzenului, dar și dehidrogenarea etilbenzenului este tot catalitică, viața catalizatorului pentru această ultimă fază fiind de doi ani. Stirenul brut este purificat într-o instalație specială, din care etilbenzenul este reciclat la dehidrogenare, benzenul la alchilare, iar toluenul este recuperat. Clorura de aluminiu folosită drept catalizator de alchilare, după epuizare, este transformată în soluție apoasă ca subprodus. Gazele reziduale, rămase după recuperarea etilenei, sînt arse.

Pentru o instalație cu o capacitate de producție de 300 000 t/an stiren, valoarea investiției la limita bateriei este apreciată la 21,7 milioane de dolari. Gradul de operare al instalației este de 95%. Numărul de muncitori pe schimb — 3, iar numărul total de maiștri — 2.

Consumurile specifice pe tona de stiren sînt următoarele:

etilenă	0,31 t
benzen	0,84 t
aburi și condens	3,75 t
apă de răcire	109 m³
energie electrică	80 kWh

Ca subproduse rezultă:

toluen de 97%	0,063 t
clorură de aluminiu de 22%	0,024 t

Prin acest procedeu, funcționează patru instalații industriale în S.U.A., Europa și Japonia.

La fabricarea acidului tereftalic, sînt de menționat următoarele procedee:

— Procedeul Lummus, care decurge în două faze: în prima, paraxilenul și paratolunitrilul reciclat reacționează cu amoniacul în pat fluidizat, cu formarea tereftalonitrilului. Datorită folosirii unui catalizator special care împiedică oxidarea, selectivitatea paraxilenului la tereftalonitril și paratolunitril este de peste 90%, neformîndu-se aldehide.

În a doua fază, tereftalonitrilul purificat este hidrolizat cu vapori, cu formarea tereftalatului monoamonic, care, separat în stare solidă, este descompus termic la acid tereftalic. Soluțiile mumă și amoniacul sînt reciclate. Acidul tereftalamic rezidual în format în timpul hidrolizei inițiale este hidrolizat și reciclat. Impuritățile solide din apele reziduale sînt decantate, colectate și folosite drept combustibil.

Ca urmare, din proces nu rezultă ca deșeuri în mediul înconjurător decît mici cantități de bioxid de carbon. Întreaga cantitate de acid tereftalic rezultată corespunde calitativ utilizării lui la fabricarea fibrelor. Prin procedeul descris se pot obține, în funcție de materia primă folosită, și ceilalți acizi ftalici. O instalație cu o capacitate de producție de 150 000 t/an este estimată la 17 mil. dolari la limita bateriei.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de acid tereftalic sînt următoarele:

Paraxilen	0,705 t
Catalizatori și chimicale	65 dolari
Abur de 70 at.	1,7 t
Abur de 45 at.	7 t
Apă de răcire	220 m³
Apă deionizată	5 m³
Energie electrică	120 kWh

— Procedeul Eastman Kodak, în care oxidarea paraxilenului decurge la temperaturi și presiuni moderate, în mediu de acid acetic folosind cobaltul drept catalizator și acetaldehida, ca activator. Acidul tereftalic produs este separat prin filtrare și apoi uscat. El poate fi folosit la calitatea la care rezultă, fie la fabricarea dimetiltereftalatului, fie la fabricarea fibrelor. Acidul acetic rezultat ca produs secundar în proporție de 0,55—1,1 t pe tonă de acid tereftalic poate fi purificat și transformat în acid acetic glacial. Consumul specific de paraxilen este de 650 kg/t de acid tereftalic. Procedeul descris apare foarte atractiv pentru platformele industriale care dispun de acetaldehidă și care au posibilitatea să utilizeze acidul acetic rezultat ca subprodus.

La o instalație de acid tereftalic de 100 000 t/an constantă în S.U.A. în anul 1973, volumul investițiilor a atins 13 mil. dolari. Consumul de energie electrică pe tona de acid tereftalic nu depășește 100 kWh.

— Procedeul Toray care produce dimetiltereftalat din paraxilen prin intermediul acidului tereftalic. Paraxilenul este oxidat pe fază lichidă cu aer, în mediu de acid acetic ca solvent, în prezența unui catalizator unic care are și rolul de promotor. În timpul reacției, catalizatorul, care este pe bază de acetaldehide, se oxidează la acid acetic. Acidul tereftalic obținut prin oxidare este spălat cu acid acetic pur, uscat și pregătit pentru esterificare. Acidul acetic care rezultă ca subprodus este purificat și vîndut. Esterificarea acidului tereftalic cu alcool metilic are loc în prezența unui catalizator. Esterul format este eliminat continuu din reactor și apoi purificat. Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de dimetiltereftalat sînt următoarele:

paraxilen	570 kg
acetaldehidă	210 kg
metanol	360 kg
abur	10 t
energie electrică	1 100 kWh
combustibil	1 800 000 kcal

Ca subprodus rezultă acid acetic în proporție de 210 kg/t. Procedeul Toray este aplicat într-o instalație amplasată în Japonia, cu o capacitate de producție de 25 000 t/an acid tereftalic care s-a extins în anul 1973 la 100 000 t/an și într-o instalație de dimetil tereftalat cu o capacitate de producție de 100 000 t/an.

Datorită calității încă controversate a acidului tereftalic obținut prin oxidarea paraxilenului, care, în final, va lua locul dimetiltereftalatului în fabricarea fibrelor sintetice, purificarea acidului tereftalic a constituit obiectul unor cercetări deosebite ce s-au finalizat prin procedee din care mai interesant apare procedeul Mitsubishi. În acest procedeu, acidul tereftalic este dizolvat într-un solvent, iar soluția formată, supusă unui tratament chimic prin care impuritățile sînt convertite într-o formă ușor de eliminat prin dizolvare în același solvent. Acidul tereftalic este apoi separat din solvent prin cristalizare, în timp ce impuritățile rămîn în solvent. Șlamul de cristale de acid tereftalic este spălat și uscat pentru eliminarea solventului. După purificare, acidul tereftalic se prezintă sub forma unei pulberi albe, cu un indice de aciditate de 674—677 mg KOH/g, cu un conținut în materii volatile maxim de 0,1%, conținut maxim în cenușă de 15 p.p.m., conținut maxim în fier de 2 p.p.m. și un conținut maxim de paracarboxibenzaldehidă de 20 p.p.m. În ceea ce privește solubilitatea acidului tereftalic în hidroxid de potasiu folosind 7,5 g acid tereftalic într-o soluție de 50 ml 2 N hidroxid de potasiu, după o prealabilă încălzire a acidului tereftalic la temperatura de 250°C, timp de două ore, aceasta este minim 97, iar după încălzire, minim 94%. Randamentul în acid tereftalic pur față de acidul tereftalic brut este de 98%. În anul acesta, procedeul descris se va aplica industrial în Japonia într-o instalație cu o capacitate de producție de 70 000 t/an.

★ ★ ★

În Uniunea Sovietică se construieşte, cu asistenţa tehnică a firmei engleze Courtaulds, o fabrică pentru producerea triacetatului de celuloză, ce urmează să fie gata în anul 1976.
Contractul în valoare de 65 mil. dolari prevede livrarea procedeului şi a echipamentului necesar.

★

Pe baza unei licenţe Monsanto, se construieşte în U.R.S.S., la Severodonetsk — Republica Socialistă Sovietică Ucraineană, o mare fabrică de acid acetic, cu o capacitate anuală de 150 000 t.
Proiectarea, engineering-ul şi serviciile auxiliare în timpul construirii uzinei vor fi asigurate de Lummus Co.
Contractul între această societate şi Techmashimport reprezintă primul angajament complet de acordare a unei licenţe de obţinere a acidului acetic la presiune joasă, pe baza procedeului Monsanto.

★

Societatea cehoslovacă Slovnaft Narodny Podnik din Bratislava a dat în producţie o instalaţie pentru fabricarea cumenului, după un procedeu propriu, cu o capacitate anuală de 50 000 t.
Procedeul denumit„U.O.P" constă în condensarea catalitică a benzenului şi propilenei.

★

În octombrie 1973, a fost inaugurată oficial instalaţia de afinare a nichelului de la Cooper Cliff — Ontario. Noua uzină şi instalaţiile sale anexe, a cărei construcţie a costat 140 mil. dolari, are o capacitate anuală de producţie de 45 000 t bile de nichel şi 11 000 t nichel pudră şi fero-nichel. De asemenea, în cadrul secţiei de „electro-extracţie", rezultă cupru electrolitic, carbonat de cobalt, precum şi un concentrat de metale preţioase.
Această uzină, cu un înalt grad de automatizare, singura din America de Nord care produce bile de nichel, aplică două inovaţii principale, şi anume: prima utilizare industrială în metalurgia neferoasă a convertizorului rotativ cu suflare pe jos şi procedeul carbonil Inco sub presiune (IPC). Această metodă IPC este una dintre cele mai suple şi mai rentabile din industria nichelului.
O parte din nichelul metal este utilizat la producerea oxizilor de nichel „sinter", al căror preţ este de 3150—3200 dolari/t.

★

În statul indian Kerala, la Cochin, se construieşte, cu ajutorul tehnic al firmei Uhde, o instalaţie pentru electroliza clorurii de sodiu, cu o capacitate anuală de 29 700 t clor. Aceasta asigură proiectarea de bază şi de detaliu, procură echipamentul necesar procesului şi dă asistenţă tehnică la montare şi punere în funcţiune. Fabrica va fi echipată cu 22 celule de electroliză, tip 180—100 Gh. Pe lîngă acestea, fabrica mai este echipată cu utilajele necesare preparării saramurii, lichefierii clorului, sintezei acidului clorhidric, precum şi pentru depozitarea hidroxidului de sodiu şi hidrogenului. Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru luna august 1975.

★

Prima instalaţie de Methocel—eter de metilceluloză — a intrat în funcţiune la sfîrşitul anului 1973, la Stade — Republica Federală Germania.
În acelaşi timp, va deveni operaţională şi o uzină de clorură de metil, cu o capacitate anuală de 10 000 t. Eterul de metilceluloză este un liant sintetic, solubil în apă, utilizat în mod curent în industria materialelor de construcţie şi a vopselelor.

★

Societatea Monsanto va construi, în cadrul complexului său de la Anvers, o unitate pentru producerea răşinilor utilizate la obţinerea adezivilor şi hîrtiei pentru fotocopiere. Fabrica va începe să producă la sfîrşitul anului 1974, la o capacitate iniţială de 5000 t/an.
Concomitent, societatea amintită va înfiinţa, în cadrul noului său centru de cercetări de la Louvain-la-Neuve, în apropiere de Bruxelles, un laborator însărcinat să elaboreze, la cerere, cele mai speciale formule de adezivi.

★

Noua fabrică pentru producerea metioninei de la Antwerpen, aparţinînd firmei Degussa, urmează să intre în funcţiune în primăvara anului 1974.
Acest produs, un amino acid, este foarte important pentru alimentaţia cu proteine.

★

În cadrul rafinăriei de la Simotsu-Japonia, Societatea Marusen Oil Co. va aplica procedeul Institutului francez de petrol privind recuperarea sulfului din gazele de la rafinării şi centrale termice. Aici, vor rezulta 27000 Nm^3/h gaze reziduale, cu un conţinut de SO_2, în volume de circa 0,24%. După recuperarea acestuia, gazele finale vor avea numai 100 p.p.m. SO_2, conţinut mult sub limita impusă de legislaţia severă din S.U.A. şi Japonia.

★

La Marle — Franţa, a intrat de curînd în funcţiune o instalaţie pentru fabricarea substanţelor fitofarmaceutice, cu o capacitate anuală de 6 000 t. Investiţiile s-au ridicat la 9 mil. franci. Personalul necesar acestei unităţi este de 150 oameni.
În momentul de faţă, fabrica produce insecticide şi fungicide, urmînd ca treptat să-şi includă în programul de fabricaţie şi ierbicide.

★

Firma Lurgi montează la Weiton — Virginia de Vest, o instalaţie pentru regenerarea acidului clorhidric din soluţiile epuizate de la decapare, cu o capacitate orară de 15 400 litri.
Valoarea contractului este de 3,5 mil. dolari, intrarea în funcţiune urmînd să aibă loc în august 1974.
În afara faptului că procedeul permite reciclarea soluţiei, el mai prezintă şi alte avantaje, şi anume: reduce la minimum poluarea, iar gazele reziduale au un conţinut extrem de mic de acid clorhidric, mult sub limita impusă de legislaţia în vigoare.

★

Un consorţiu format din firme nipone şi americane au dat în funcţiune, lîngă Houston, prima instalaţie de fabricare la scară industrială a glicidilmetacrilatului. Investiţiile au fost de 5 mil. dolari.

★

În Golful Persic, societatea National Iranian Oil Co. construieşte, cu ajutorul mai multor firme americane, o rafinărie gigant. Aceasta este capabilă să prelucreze zilnic 500 000 barili.
Darea în exploatare va avea loc în anul 1977.

★

Cea mai mare unitate productivă din străinătate a firmei Degussa, din Republica Federală Germania, se construieşte în S.U.A., la Mobile.
În acest sens, se investesc 36 mil. dolari pentru o fabrică de 16 000 t/an metionină şi alta de 5 400 t/an tetraclorură de siliciu. Ambele instalaţii vor începe să producă în anul 1976.

★

Franţa va construi o uzină de îmbogăţire a uraniului, bazată pe procedeul difuziei gazoase. Vor începe în curînd lucrările pentru o unitate cu o capacitate anuală de 9000 t, care va costa 1,75 bil. dolari. Se pare că uzina va fi amplasată la Pierrelatte, unde există deja o mică instalaţie pe baza difuziei gazoase. Nu se ştie dacă va participa la acest proiect vreun partener al Franţei din Eurodif, o organizaţie a ţărilor din Europa de Vest pentru studierea aplicabilităţii procedeului prin difuzie gazoasă.

★

La Volta Redonada — Brazilia, se va construi, pentru oţelăriile de aici, cea mai mare uzină de oxigen din America Latină. Cu o capacitate de 850 t/zi, uzina va costa 8 mil. dolari şi va fi construită de American Air Liquid.

★

În S.U.A., firma Solar Energy Systems (S E S) va începe producerea la scară industrială a fotocelulelor pentru captarea energiei solare. Iniţial, SES a investit, în baza unei comenzi primite de la Shell Oil Co., 3 mil. dolari pentru producerea pe scară industrială a celulelor fotovoltaice bazate pe un film subţire de sulfură de cadmiu — sulfură de cupru.
Celulele se vor pune în vînzare în circa un an.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ, CATALIZĂ

Echilibrele vapori-lichid pentru sisteme multicomponente de hidrocarburi cu cinci atomi de carbon. Au fost studiate influența tipurilor structurale de hidrocarburi, precum și cea a compoziției, asupra volatilității relative dintre componente în amestecuri, în cazul unor sisteme de hidrocarburi cu cinci atomi de carbon. Studiile echilibrelor vapori-lichid au fost efectuate cu ajutorul unei instalații în mai multe etape, asupra unor amestecuri binare, (formate din 2-metil-butan și *n*-pentan), ternare (cuprinzînd și 2-metil-2-butenă) și cuaternare (formate cu 2-metil-1,3-butadienă), în diferite raporturi molare. S-a constatat că volatilitatea 2-metil-butanului (izopentanului) este modificată, în mică parte, de prezența numai a *n*-pentanului; prezența hidrocarburilor olefinice și (sau) diolefinice influențează, de asemenea, numai puțin volatilitatea relativă a sistemului izopentan—*n*-pentan; variații sensibile de volatilitate relativă se observă la izopentan—2-metil-2-butenă și izopentan—2-metil-1,3-butadienă, în prezența de diolefină.

Peiffer, Ch. P., Schlegel, J. D. și Mc Cormick, R. H., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **12**, nr. 4, oct. 1973, p. 467—471.

Proprietățile unor amestecuri alcool-amina. II. Căldura de amestecare a *n*-butilaminei cu alcool *n*-primari. Au fost efectuate măsurători pentru determinarea căldurilor de amestecare cu *n*-butilamină a unor alcooli primari, și anume metanol, etanol, *n*-propanol, *n*-butanol și *n*-heptanol, la 20°C. S-a observat că odată cu creșterea masei moleculare a alcoolului, scade căldura de amestecare; la un amestec echimolecular de *n*-butilamină-metanol, căldura de amestecare este de — 975 cal. mol^{-1}, la amestecuri de alcooli primari cu masă moleculară mai mare, respectiv de la etanol la *n*-heptanol — căldura de amestecare variază, însă, în proporție mai redusă, și anume de la —745 la 670 cal. mol^{-1}. Această comportare este explicată prin formarea unor asociații de tip A_iB_j, precum și de tip AB, existente în sistemele amină/alcool.

Ratkovics, F. și László, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 79(4), 1973, p. 395—400.

Corelația dintre potențialul oxidării anodice și activitatea inhibitoare a ditiocarbamaților metalelor tranziționale în procesele de oxidare. S-a studiat influența ligandului asupra activității inhibitoare a N,N-dialchilditiocarbamatului de cupru și influența naturii atomului central în cazul acestui complex, comparativ cu complecșii analogi cu nichel și zinc.
Eficacitatea inhibitoare a N,N-dialchilditiocarbamaților metalelor în reacții de oxidare cu inițiatori a etilbenzenului, la temperaturi scăzute, depinde de structura ligandului din complex și de natura atomului central de metal; activitatea inhibitoare scade în ordinea Cu > Ni > Zn.
S-a stabilit corelația dintre activitatea inhibitoare a chelaților (prin mărimea perioadei de inducție a oxidării) și oxidabilitatea acestora în condițiile polarografiei anodice (cu ajutorul potențialului de semiundă); cu cît chelatul se oxidează mai ușor, cu atît este mai pronunțată activitatea inhibitoare a acestuia.

Zverev, A. N., Vinogradova, V. G., Ruhadze, E. G. și Maizus, Z. K., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1973, p. 2 437—2 439.

Cinetica extracției indiului din soluții sulfurice cu acid di-2-etilenhexilfosforic. S-a cercetat cinetica procesului de extracție a indiului cu acid di-2-etilenhexilfosforic, din soluții de H_2SO_4, în condiții variabile de agitare a celor două faze lichide și cu urmărirea cantitativă a variației valorii suprafeței specifice de separare a fazelor. Creșterea concentrației H_2SO_4 în soluție pînă la 10 n duce la o scădere proporțională a vitezei de extracție. Dependența liniară a constantei vitezei procesului de extracție în funcție de valoarea suprafeței specifice de separare a fazelor (între 0,55 pînă la 600 cm^{-1}) indică existența unui proces eterogen la suprafața de separare a celor două faze (reacție chimică). Variația polarității solvenților utilizați (heptan, benzen, eter dibutilic) nu influențează caracterul heterogen al procesului de extracție a indiului.

Potapova, A. I. și Kletenik, I. B., Izv. Sibir. Otd. Acad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 12, 1973, p. 25—31.

Cinetica și mecanismul dimerizării propenei la 4-metil-1-pentenă. Reacția de dimerizare a propenei la 4-metil-1-pentenă, catalizată de diferite metale alcaline pe suport, urmează o cinetică al cărei studiu se lovește de dificultăți experimentale. Autorii au urmărit această problemă folosindu-se de tehnici cu reactor diferențial, cît și integral, în domeniu de temperaturi de 130—150°C și de presiuni de 18—80 kg/cm^2. Catalizatorul ales a fost sodiul metalic pe suport de K_2CO_3 anhidru și promotat cu Hg. Avînd în vedere că raza porilor catalizatorului este foarte mare, iar suprafața lui specifică este redusă, se consideră că difuzia internă nu alterează măsurătorile cinetice.
Se conchide că în reacția de dimerizare a propenei, etapa determinantă de viteză ar fi adsorbția propenei cu formarea unui intermediar alilic.
Pe baza unor parametri cinetici, s-au stabilit ecuații cinetice care pot fi folosite la proiectarea de reactoare.
S-a studiat, de asemenea, influența prezenței diferitor metale tranziționare, cu afinitate variată pentru electroni, asupra activității catalizatorului, respectiv asupra formării complexului alilic.

Forni, L. și Invernizzi, R., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **12**, nr. 4, oct. 1973, p. 455—459.

Oxidarea catalitică a fenolului în concentrație diluată în aer. Oxidarea catalitică este un mijloc eficient de a controla emisii organice și de a realiza un control al mirosului. Fenolul apare într-un număr mare de fluxuri reziduale în industriile petrochimice, chimice, a cocsului, a hîrtiei, a materialelor plastice etc. În general, el este asociat în poluarea apelor, dar apare și în numeroase cazuri în fluxurile de vapori din aceste industrii.
În lucrare, s-a studiat cinetica oxidării fenolului în fază de vapori, în concentrații de 875—26 p.p.m., cu catalizator de oxid de cupru, pe suport de alumină, într-un reactor tubular cu pat fix, la temperaturi de 150—270°C și în prezență de 8,4—13,4% mol. vapori de apă. S-a constatat că prin oxidarea catalitică, în fază de vapori, a fenolului nu rezultă catechină, hidrochinonă, acid maleic și acid oxalic, care sînt produsele de oxidare omogenă a fenolului. La temperaturi de 250—270°C, conversia fenolului este 35—62%, iar compoziția produsului de oxidare, exprimată în % atom de carbon este: intermediari organici (probabil *o*— și *p*— benzochinone): 33—17; CO: 12—8; CO_2: 55—75. Faptul că la temperaturi moderate și conversii mici, jumătate din fenolul oxidat este convertit complet în CO_2 și H_2O arată că deschiderea ciclurilor este etapa relativ dificilă în procesul oxidării.
Oxidarea în faza de vapori a fenolului urmează o cinetică de ordinul unu în raport cu fenolul, și manifestă o energie de activare relativ joasă (10 kcal/mol).
Rezultatele obținute sînt discutate în comparație cu cele obținute de diferiți cercetători la oxidarea fenolului în alte condiții.
Lucrarea are 27 de referințe bibliografice.

Walsh, M. A. și Katezer, J. R., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., **12**, nr. 4, oct. 1973, p. 477—481.

Dependența activității catalitice a aliajelor de paladiu-ruteniu de compoziție și de condițiile prelucrării termice. S-a studiat activitatea catalitică a aliajelor binare ale paladiului, conținînd 4,4—9,2% Ru, funcție de condițiile prelucrării termice a acestora în atmosferă de aer, hidrogen, argon.

Rezultatele cercetărilor s-au prelucrat după un program care permite calcularea parametrilor ecuației lui Arrhenius în ipoteza unei distribuții normale și normal-logaritmice a valorilor. Se confirmă justețea ipotezei privind repartiția normal-logaritmică.
Creșterile temperaturilor de prelucrare a aliajelor în curent de aer de la 350 la 750°C, precum și o a doua prelucrare în curent de aer la 750°C duc la o creștere considerabilă a activității catalitice, legată de creșterea factorului preexponențial. O creștere și mai mare a activității datorată scăderii energiei de activitate are loc în cazul prelucrării catalizatorului cu aer, iar apoi cu hidrogen la 750°C, urmată de răcire rapidă în curent de hidrogen.

Hrapova, E. V., Griaznov, V. M., Kaluga, V. I., ș.a., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1973, p. 2 431—2 436.

Dependența proprietăților catalizatorilor de Ni-zeoliți în reacția benzenului cu etilena de structura nichelului. În legătură cu găsirea de noi căi pentru dirijarea activității și selectivității catalizatorilor zeolitici, o importanță deosebită se acordă cercetării dependenței proprietăților acestora de modul de prelucrare și condițiile de întrebuințare.
S-a studiat influența modului de prelucrare asupra proprietăților catalitice a zeoliților de nichel de tip Y în reacția de alchilare a benzenului cu etilenă.
Cercetarea proprietăților catalitice și a spectrelor fotoelectronice ale probelor de catalizatori, prelucrate diferit, a stabilit că selectivitatea reacției benzenului cu etilena pe catalizatorii de nichel-zeolit depinde de structura nichelului (Ni^{2+}, Ni(O), NiO). Zeoliții schimbători de ioni de tip Y, având ioni de Ni^{2+} și catalizatori cu două componente — zeoliți Y, într-o formă având aciditate brönsted, conținînd protoxid de Ni, accelerează formarea în principal a *sec*-butilbenzenului. Catalizatorii Ni-zeolitici, conținînd tot Ni ca metal, accelerează formarea etilbenzenului, fiind inactivi în sinteza *sec*-butilbenzenului din benzen și etilenă.

Mihacev, H. M., Isakov, I. I., Antoșin, G. V., Kalinin, V. P. și Spiro, E. S., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 11, noiemb, 1973, p. 2 527—2 534.

Cercetarea catalizatorilor micști de oxid de plumb și oxizi metalici prin metoda catalizei nestaționare și a spectrelor Mössbauer. S-a cercetat procesul de oxidare catalitică a propenei cu oxid de azot și oxigen în prezența catalizatorilor pe bază de oxizi de plumb-staniu, plumb-titan și plumb-zirconiu. Cercetările, efectuate prin metoda catalizei nestaționare și cu ajutorul spectrelor Mössbauer, au arătat că factorul catalitic activ al catalizatorilor oxidici pe bază de plumb îl constituie cationul Pb^{2+}, a cărui structură electronică depinde de natura cationului metalic al celui de-al doilea oxid.

Placinda, A. S. și Belousov, V. M., Ucr. Him. J., **39**, nr. 10 oct. 1973, p. 975—978.

INGINERIE CHIMICĂ

Metodă și exemplu de calcul pentru determinarea transferului de căldură între fazele lichidă și gazoasă în coloane de rectificare. A fost pusă la punct o metodă de calcul care permite determinarea valorilor transferului de căldură între cele două faze ale sistemelor binare existente în coloane de distilare. Se indică un exemplu de calcul, efectuat cu ajutorul unui calculator electronic, care poate servi drept model general pentru proiectarea coloanelor de distilare.

Závorka, J., Chem., Prům., **23(48)**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 547—549.

Efecte geometrice la amestecarea axială a fazei continue în aparate de contact cu disc rotator. Lucrarea reprezintă unele rezultate ale unui studiu privind amestecarea axială la curgerea într-o singură fază, printr-un aparat de contact cu disc rotator la viteze zero și diferite de zero ale rotorului. Au fost efectuate măsurători de amestecare axială în aparate cu diametre de 0,14, 0,28 și 0,96 m, care suplimentează datele existente, acoperind domeniul de diametre de la 0,064 la 2,1 m. Au fost studiate efectele diferitor raporturi geometrice asupra dispersivității axiale, pentru a se putea stabili reguli de proiectare pentru aparate de contact cu diametre mai mari. Aceste date au fost corelate cu un model de curgere cu patru parametri, alcătuit din serii de amestecătoare, în care în fiecare vas de amestecare are loc un schimb de masă cu o regiune separată de apă stagnantă.

Bruin, G., Trans. Instn. Chem. Engrs. **51**, nr. 4, oct. 1973, p. 355—360.

Reactoare proiectate pentru procese în fază lichidă. Sînt prezentate mecanismele și cineticile unor procese în fază lichidă în vederea stabilirii dimensionării și proiectării reactoarelor necesare. Ca exemple ilustrative s-au ales: policondensarea alchilen-oxizilor, polimerizarea etilenei cu compuși organo-aluminici, nitrări de aromatice, sulfonări de α-olefine, clorurări de aromatice. În continuare, sînt discutate reacțiile și factorii de care trebuie să se țină seamă la dimensionarea reactorului respectiv, ca, de exemplu, volumul de lichid, suprafața de transfer de căldură pentru îndepărtarea căldurii de reacție, agitarea pentru un transfer adecvat de masă. Procedurile indicate și discutate pentru stabilirea reactorului se referă la reactoare cu funcționare discontinuă și apoi la cele cu funcționare continuă. În final, sînt date exemple numerice de proiectarea unor reactoare pentru cloracetat de vinil, monoclorbenzen și esterificarea de acid etc.
Lucrarea are 125 de referințe bibliografice.

Barona, N., și Pregle, H. W., Hydrocarbon Processing, **52**, nr. 12, dec. 1973, p. 73—89.

Studii de reactor model pentru sinteza acidului cianhidric din metan și amoniac. Acidul cianhidric poate fi obținut pe cale industrială după așa-numitul „proces BMA", folosind drept unități de reacție tuburi ceramice de 2000 mm lungime și 20 mm diametru, cu un strat de catalizator cu platină pe peretele interior. Reacția puternic endotermă: $CH_4 + NH_3 = HCN + 3H_2 + 60$ kcal. are loc la temperaturi de 1200—1300°C.
Pentru obținerea de informații cu privire la macrocinetica și mecanismul reacției s-au efectuat măsurători de profile de concentrații și măsurători de distribuție de temperatură într-un reactor model, încălzit electric, cu tuburi de reacție de 1500 mm lungime, dar altfel identice cu cele folosite în reactoarele industriale. Cu ajutorul unor probe de cuarț speciale au fost stabilite profilele de concentrație ca funcție de lungimea și de raza tubului, la diferite cantități de material trecut prin tub, precum și distribuția temperaturii de-a lungul tubului. Pentru obținerea unui model teoretic de reacție, care să poată fi comparat cu datele măsurate, sînt discutate și apoi combinate tipul de curgere, transferul de căldură și de masă, precum și un model macrocinetic. Sînt elucidați parametrii care limitează reacția globală.

Koberstein, E., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **12**, nr. 4, oct. 1973, p. 444—448.

Dimensionarea echilibrată a aparaturii într-o instalație chimică. O instalație chimică este alcătuită dintr-un ansamblu de aparate, dintre care unele sînt dimensionate cu multă precizie, iar altele, cu precizie minoră. În studiul efectuat se arată că, pentru proiectarea unei instalații noi, proiectantul trebuie să ia în considerare, ca regulă, valoarea P_0 — potențialitatea dorită, nominală — drept potențialitate de garanție minimă. Pentru a obține o dimensionare echilibrată a diferiților componenți dintr-o instalație, în vederea înlăturării unei supradimensionări, se pot evita unele dificultăți, dacă se face o diferențiere între dimensionarea unora dintre aparaturi, care poate fi făcută cu certitudine, și cea incertă. De aceea, pentru ca potențialitatea P_0 să fie garantată, trebuie atribuită o deosebită prudență la adoptarea componenților de dimensionare incerți; dacă unele aparaturi sînt dimensionate pe bază de P_0, acestea vor constitui, probabil, o dificultate în instalație.
Se propune o rezolvare matematică a problemei pe baza noțiunilor de „probabilitate de supradimensionare" și de „costuri anuale" ale diferiților componenți.

Bortolini, P., Ind. Chim. Ital., **9**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 149—155.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracția molibdenului sub formă de complecși cu ioni de clorură și rodanură. În vederea determinării condițiilor optime de extracție a molibdenului, s-a cercetat extracția molibdenului din soluții de acid clorhidric și de acid sulfuric, folosind drept agenți de extracție tributilfosfatul (TBF) și ciclohexanonă (CHN). S-a constatat că extracția molibdenului crește considerabil în prezența unui exces de sulfocianură de potasiu. Din soluții de acid clorhidric se extrag complecși de forma $H_2MoO(NCS)_5 \cdot 3TBF$ și $H_2MoO(NCS)_5$, iar din acid sulfuric, complexul $H_2MoO(NCS)_5$ solvent. Extracția are loc mai bine în soluții clorhidrice decît în cele sulfurice, iar tributilfosfatul este un agent de extracție mai activ decît ciclohexanonă.

Golub, A. M., Sternik, B. A. și Ulko, N. Y., J. Neorg. Him., **18**, nr. 10, oct. 1973, p. 2 778—2 783.

Condițiile de formare și proprietățile fizico-chimice ale molibdatului tricalcic. În sistemul MoO_3—CaO a fost identificat un nou compus, molibdatul tricalcic, Ca_3MoO_6, formarea căruia are loc conform reacției:

$$CaMoO_4 + 2CaO \underset{\leftarrow}{\overset{1270°C}{\rightleftharpoons}} Ca_3MoO_6.$$

La temperaturi mai mici de 1270°C, noul compus se descompune, iar la temperaturi de peste 1370°C, se topește incongruent. Molibdatul tricalcic cristalizează în sistemul rombic. S-au determinat parametrii rețelei cristaline a Ca_3MoO_6.

Ianușkevici, T. M., Sevcenko, N. N., Jukovski, V. M., Ustiantev, V. M. și Likova, L. N., J. Neorg. Him., **18**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 2 931—2 935.

Cercetarea azotaților de aluminiu. Din studiul sistemului $Al(NO_3)_3 - H_2O$ în funcție de temperatură a rezultat că azotatul de aluminiu poate cristaliza în trei forme diferite, cu un număr variabil de molecule de apă: pînă la 60,55°C cristalizează $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, în intervalul 60,55—62,19°C se formează $Al(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$, iar la temperaturi mai ridicate (pînă la 129°C) rezultă $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Cercetarea termogravimetrică a $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ a arătat că la 77°C are loc topirea acestuia în apa proprie de cristalizare; la 136°C se formează $Al_2O_3 \cdot N_2O \cdot 4{,}5\ H_2O$, care se descompune la 185°C cu formare de hidroxid de aluminiu.

Ivanov-Emin, B. N., Meliado Campos, V., Zaițev, B. E. și Ejov, A. P., J. Neorg. Him., **18**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 2 942—2 946.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Sistemul H_3PO_4—$Ca(OH)_2$—H_2O la 25°C. Cunoașterea aprofundată a fosfaților de calciu prezintă o mare importanță atît pentru studiul chimiei și a geochimiei minereurilor fosfatice (apatite și fosforite), cît și pentru o seamă de probleme tehnologice legate de producția îngrășămintelor, schimbătorii de ioni, industria alimentară ș.a. În urma studierii sistemului H_3PO_4—$Ca(OH)_2$—H_2O la 25°C, au fost delimitate domeniile de existență ale următoarelor faze solide: monetit ($CaHPO_4$); brușit ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$); fosfat octocalcic ($Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$); apatite cu un conținut insuficient de calciu, cu raportul atomic Ca/P cuprins în intervalul > 1,33 pînă la 1,50 (tipul I) și în intervalul > 1,50 pînă la 1,67 (tipul II); apatite cu un conținut insuficient de fosfor, cu raportul atomic Ca/P cuprins între > 1,67 pînă la 2.

Ceaikina, M. V. și Nikolskaia, I. P., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 12, 1973, p. 43—50.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Sistemele $SnCl_4$—$POCl_3$ și $SnCl_4$—$SeOCl_2$. Sistemele $SnCl_4$—$POCl_3$ și $SnCl_4$—$SeOCl_2$ prezintă un deosebit interes teoretic și practic legat de problema purificării avansate a staniului și seleniului prin rectificare, precum și de utilizarea celor două sisteme drept medii active pentru lasere lichide. În sistemul $SnCl_4$—$POCl_3$, s-au cercetat greutatea specifică, viscozitatea și refracția amestecurilor lichide și, de asemenea, echilibrul lichid-vapori. Pe izotermele viscozității s-a constatat prezența unui maximum corespunzător compusului $SnCl_4 \cdot 2POCl_3$. În sistemul $SnCl_4$—$SeOCl_2$ s-au cercetat greutatea specifică și viscozitatea amestecurilor lichide, stabilindu-se o variație pronunțată a formei izotermelor în funcție de temperatură.

Niselson, L. A., Treteakova, K. V., Torbina, E N., Lebedev, V. G. și Ellert, G. V., J. Neorg. Him., **18**, nr. 10, oct. 1973, p. 2 822—2 886.

Substanțe pure din compuși organometalici. În ultimii ani, a căpătat o largă răspîndire metoda de obținere a substanțelor de puritate ridicată prin folosirea compușilor organometalici. Utilizarea compușilor organometalici în acest scop se bazează pe faptul că la descompunerea lor în funcție de condițiile acestui proces și de tipul substanțelor folosite se formează elemente sau compuși, a căror puritate, în principal, se determină prin gradul de puritate a compușilor inițiali.
Se discută doar acele lucrări în care există date referitoare la gradul de puritate a compușilor inițiali și a elementelor și compușilor obținuți.
Se prezintă: selectivitatea sintezei compușilor organometalici și purificarea acestora; diferitele metode de descompunere a compușilor organometalici și factorii care influențează asupra gradului de puritate a elementelor și compușilor obținuți. Sînt arătate posibilitățile și perspectivele metodei de descompunere termică a compușilor organometalici.
Articolul are 69 de referințe bibliografice.

Gribov, B. G., Usp. Him., **42**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 1 921—1942.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Sinterizarea bauxitelor silicioase cu calcar, sodă și reducător. S-a cercetat procesul de sinterizare cu calcar, sodă și reducător (cărbune) a bauxitelor silicioase din zăcămîntul Tihvin, de compoziția: Al_2O_3 — 43,9%; SiO_2 — 18,2%; Fe_2O_3 — 14,9%. Drept reducător s-a folosit mangalul, cu un conținut de 5,3% cenușă. Adaosul de cărbune în șarjă a fost de 3 atomi C pentru 1 mol Fe_2O_3. Sinterizarea s-a efectuat în atmosferă reducătoare, timp de 1 oră. Sinterele, măcinate pînă la 60 de microni, s-au lești în prima etapă cu soluții alcaline, cu un conținut de 50 g/l Na_2O_k, la un raport L : S = 20:1, la temperatură de 90°C, timp de 30 minute. Randamentul de extracție a aluminei și a alcaliilor era de 94—98%.

Rozentreter, R. G., Iacovlev, L. K. și Berseneva, N. S., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 12, 1973, p. 123—128.

Experimentarea industrială în reacția de oxidare a anhidridei sulfurice a unui nou catalizator de vanadiu. S-a studiat posibilitatea folosirii catalizatorului de temperatură joasă SVS, la oxidarea anhidridei sulfurice, în fază industrială.
Se descrie modul de funcționare a instalației și se dau rezultatele experimentărilor (conținut de SO_2 la intrare, temperatura în cele patru straturi, gradul de oxidare a SO_2 la ieșirea din cele patru straturi, repartiția transversală a temperaturilor în straturi).
Experimentările au arătat că acest catalizator prezintă o activitate mai mare în condițiile experimentării industriale, comparativ cu catalizatorul BAV. Folosirea catalizatorului SVS permite micșorarea încărcării specifice în decursul unei zile de la 290—340 la 230—240 l/tSO_3 și creșterea gradului de oxidare a SO_2 la 98%.
În aceste condiții, se obține o funcționare sigură a instalației la o temperatură de 390—400°C la intrare în primul strat, și 405—415°C, în al patrulea strat. Se pot prelucra, în acest mod, gaze cu un conținut ridicat de SO_2, fără supraîncălzirea catalizatorului din primul strat.

Petrov, N. M., Malkiman, V. I., Apahov, I. A., Gribanova, L. M., ș.a., Him. Promîșl., nr. 11, noiemb. 1973, p. 850—852.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza acizilor tetracarboxilici. În urmă cu 10—15 ani, acizii tetracarboxilici nu găseau o utilizare practică, deși cantități însemnate se separau din

produsele de oxidare a compușilor organici sau se formau la identificarea sistemelor dienice prin reacția Diels-Alder. În momentul de față, acizii tetracarboxilici și derivații lor funcționali pot fi utilizați ca materii prime pentru sinteza polimerilor termostabili, plastifianților și antioxidanților ca întăritori pentru rășinile epoxidice etc.
În lucrare, se sistematizează și se prezintă datele din literatură privind metodele de sinteză a acizilor tetracarboxilici, capabili să formeze dianhidride ciclice interne.
Se discută obținerea acizilor tetracarboxilici prin oxidarea compușilor organici (a catenelor laterale a hidrocarburilor aromatice, ciclurilor compușilor aromatici policiclici, descompunerii oxidative a olefinelor), prin reacții de cicloadiție (adiții Diels-Alder — reacția 4+2-cicloadiției, 2+2-fotocicloadiției, 2+2- și 4+2- cicloadiție consecutivă, 1,3-cicloadiție), prin condensarea acizilor dicarboxilici și a derivaților acestora, obținerea lor din acizi; metode specifice de sinteză. Se indică principalele domenii de utilizare a acizilor tetracarboxilici. Articolul are 214 de referințe bibliografice.

Zapadinskii, B. I., Liogonskii, B. I. și Berlin, A. A., Usp. Him., **42**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 2 037—2 072.

Reacția Friedel-Crafts a benzenului cu izocaprolactonă și acid 4-metil-2-pentenoic. Spectrele de masă ale produselor. Numai reacția de acilare-alchilare Friedel-Crafts a unor acizi alchenoici pe compuși aromatici face posibilă prepararea cetonelor cicloalifatice-aromatice condensate.
Au fost studiate reacțiile izocaprolactonei, ale acidului 4-metil-2-pentenoic și clorurii lui, cu benzenul, în prezență de clorură de aluminiu. Produsele de reacție au fost identificate, iar formarea lor discutată.
Sînt descrise sintezele produselor și discutate spectrele de masă ale unora dintre produse.

Drusiani, A., Giumanini, A. G. și Plessi, L., Chim. Ind. (Milano), **55**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 882—887.

Cu privire la sinteza adamantil-(-1)-tioureelor. De la descoperirea activității antivirale a 1-aminoadamantinei, au fost sintetizați numeroși reprezentanți ai acestei clase de compuși.
Autorii au sintetizat derivați N,N'-disubstituiți și N,N', N''-trisubstituiți ai adamantil-(1)-tioureei, cu randamente foarte satisfăcătoare (chiar pînă la 100%).
Se arată că substanța de bază a clasei de compuși — adamantil-(1)-tioureea — descrisă de unii autori germani, s-a dovedit a fi în realitate o rodanură a adamantil-(1)-aminei.
Se prezintă sinteza adevărată a acestei substanțe, realizată de autorii articolului.

Györgydeák, Z., Bognár, R. și Skwarski, D., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **79(4)**, 1973, p. 449—454.

Procedeu continuu pentru obținerea dialchilfosfiților. A fost pus la punct un procedeu continuu pentru obținerea dialchilfosfiților, pornind de la triclorură de fosfor și alcoolul corespunzător.
Reacția s-a efectuat într-un reactor tubular, răcit cu apă. Temperatura de reacție a variat în funcție de natura alcoolului, și anume: 48—62°C pentru alcoolul metilic; 50—55°C pentru alcoolul etilic; 60—65°C pentru alcoolul izopropilic; 68—72°C pentru alcoolul *n*-butilic; 70—74°C pentru alcoolul izobutilic. Dialchilalcoolii rezultați s-au separat din masa de reacție prin distilare, la temperaturi cuprinse între 90 și 140°C. În condiții optime, se obțin randamente de reacție pînă la 98,9%.

Šauli, V., Chem. Prům., **23(48)**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 554—556.

COLORANȚI

Compuși pirimidinici de condensare cu o punte de azot obținuți din sărurile guanazinei. Bromhidratul 3,4,5-triamino-*s*-triazolului (guanazina) reacționează cu β-dicetonele, cu formare de săruri de 2,3-diamino-*s*-triazol-(1,5-a)pirimidiniu. Acestea din urmă, cu α-dicetonele, dau derivați pirimidino (1', 2': 1,5)-s-triazol (4,3-b)-as-triazinici, care au fost obținuți și pe altă cale — prin condensarea sărurilor -1- -amino-s-triazol (4,3-b)-as-triazinei, rezultate din guanazină și α-dicetone, cu β-dicetonele. Sărurile cuaternare sintetizate, avînd grupe metilice în pozițiile α și γ față de puntea de azot, formează coloranți prin intermediul ambelor grupe.

Pașinnik, V. E., Golubușina, G. M. și Ciuiguk, V. A., Ucr. Him., J., **39**, nr. 10, oct. 1973, p. 1 040—1 043.

Distrugerea unor coloranți cu radiații γ. În general, coloranții sînt studiați cu privire la stabilitatea lor chimică și rezistența la acțiunea agenților atmosferici — mai ales a luminii solare — și a agenților oxidanți energici, cum este hipocloritul de sodiu. Pe de altă parte, problema tratamentelor apei din industria textilă și vopsitorii este destul de dificilă și complexă la rezolvare, ținînd seamă de prezența în această apă, în afară de coloranți, și a unei serii variate de substanțe. Pentru purificarea apei ce conține coloranți sau alte substanțe organice, unii cercetători au propus, recent, folosirea radiațiilor γ.
În lucrare, a fost studiată influența radiațiilor γ asupra diferitor clase de coloranți uzuali, urmărindu-se, în special, degradarea coloranților în funcție de doza de radiații, la variația parametrilor: concentrația în coloranți, *p*H-ul și conținutul de oxigen al soluției. S-a observat o cinetică de ordinul zero pentru domeniul de concentrații de 0,5—1 g/l și o cinetică de ordinul unu, pentru domeniul de concentrații de 0,01—0,1 g/l. Comportarea diferitor coloranți variază considerabil la variațiile de *p*H, dar numai în măsură redusă, cu conținutul de oxigen dizolvat.

Piccinini, N., Chim. Ind. (Milano), **55**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 877—881.

MEDICAMENTE

Interacțiunea între pectină și unele antibiotice și corelarea ei cu activitatea antibacterială a acestora. Întrucît pectina este un ingredient în numeroase preparate antibiotice din comerț, s-a cercetat dacă ea nu poate interacționa cu antibiotice și în ce măsură aceste interacțiuni influențează activitatea antibacterială a preparatului respectiv. În acest scop, s-au cercetat, prin tehnica de dializă, interacțiunile între pectină și zece antibiotice. S-a observat că tetraciclina și cloramfenicolul nu manifestă, practic, afinitate față de pectină, oxitetraciclina, ampicilina și oleandomicina sînt legate slab (16,9—26,0%), iar streptomicina, kanamicina, aminosidina, framicetina și neomicina sînt legate în mare măsură (40—88,2%), interacțiunea lor cu pectina fiind proporțională cu numărul de unități bazice din molecula antibioticului.
Cercetările cu privire la influența pectinei asupra activității bacteriologice și bactericide a celor zece antibiotice studiate au dat rezultate similare celor obținute la studiul interacțiunilor. În toate cazurile, însă, combinațiile pectină-antibiotic nu sînt lipsite de acțiune antibacterială.

El-Nakeeb, B. A., Yousef, R. T. și Fanzi, M. A., Pharm. Ind., **35**, nr. 12, dec. 1973, p. 874—876.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Procedeu continuu de obținere a epiclorhidrinei. Epiclorhidrina este unul din principalii monomeri utilizați la sinteza rășinilor epoxidice.
S-a studiat oxidarea clorurii de alil la epiclorhidrină printr-un procedeu continuu în instalație de laborator. Oxidarea s-a efectuat cu aer, la presiune atmosferică, în prezență de catalizator și de aldehidă acetică într-un dizolvant inert — dimetilftalat.
Se prezintă: cromatograma oxidatului obținut la oxidarea simultană a clorurii de alil și aldehidei acetice, curbele cinetice ale formării produselor de oxidare, dependența conversiei specifice și a cantității de acid acetic și epiclorhidrină formate de raportul molar clorură de alil:anhidridă, acetică. Drept condiții optime de reacție au fost stabilite: 22% vol. oxigen în amestecul gazos, temperatură 150°C. Selectivitatea procesului raportată la epiclorhidrină este 95,6%.

Kiazimov, S. K., Rzaeva, A. S. și Ponomareva, G. Z., Him. Promîșl., nr. 11, noiemb. 1973, p. 284—285.

Noi orientări în sinteza acrilonitrilului. Amonoliza oxidativă este, în prezent, metoda cu cea mai largă aplicare la obținerea acrilonitrilului. Sînt prezentate datele privind condițiile de preparare și compoziția catalizatorilor folosiți în amonoliza oxidativă, precum și condițiile de reacție și indicatorii obținuți (conversie, selectivitate etc.). Inconvenientul catalizatorilor industriali actuali constă în folosirea unor metale deficitare și scumpe avînd perioadă de funcționare relativ scurtă. Pentru îmbunătățirea indicatorilor tehnico-economici s-au încercat diverse căi, cum ar fi recuperarea componentului activ din catalizatorul epuizat, utilizarea de reactoare de mare capacitate (60 mii t/an). În această situație, se indică noile orientări în sinteza acrilonitrilului: folosirea de materii prime mai ieftine — propan, benzină primară, oxid de azot — folosirea drept catalizator a unor compuși pe bază de substanțe mai puțin deficitare (zeoliți conținînd fier), precum și transformarea produselor secundare de reacție în acrilonitril.

Kolcin, I. K., Him. Promîșl., nr. 11, noiemb. 1973, p. 815—821.

CHIMIE ANALITICĂ

Influența structurii carbonil și a temperaturii de reacție asupra determinării urmelor de compuși carbonilici în hidrocarburi alifatice. Determinarea cetonelor și aldehidelor este de mare importanță pentru controlul mirosului, coroziunii, otrăvirii catalizatorilor și alte probleme similare. Deși se cunosc numeroase metode titrimetrice pentru determinarea unor concentrații mari de compuși carbonilici, acestea nu sînt aplicabile la determinarea unor concentrații de urme în hidrocarburi alifatice. Tehnica cea mai uzuală este în acest caz bazată pe o modificare a reacției cu 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH).

În lucrare sînt arătate condițiile optime pentru obținerea unor rezultate cantitative. Se conclude că toate metilcetonele și aldehidele cu C_9 afară de cele ramificate la carbonil cum și majoritatea izomerilor cu C_7, cu catene ramificate, pot fi determinate prin procedura cu DNPH, eterogenă, dacă se lucrează la 25°C și se alege un timp de reacție potrivit.

Extracția carbonil-hidrazonelor cu ciclohexan din soluție apoasă, 1 m, de HCl saturată cu DNPH este rapidă și cantitativă.

Seoggins, M. W., Anal. Chem. (London), **45**, nr. 13, noiem. 1973, p. 2 204—2 207.

Determinări, prin titrare termometrică, a hidroxidului și a aluminei din soluții rezultate în procesul Bayer. Titrările termometrice sînt utilizate pentru determinarea conținutului de hidroxid și de alumină în soluții cu două sau trei componente, dar metoda nu este aplicată pentru determinări în serie, la analize de control al procesului, datorită dificultăților de stabilire a punctului final de titrare.

În articol, se descrie un aparat care permite determinarea, în procesul Bayer, a unor cantități de hidroxid de 10—100 gl și de alumină de 3—120 g/l. În esență, aparatul conține o biuretă automată cu viteză constantă, un termistor îmbrăcat în sticlă și un circuit amplificator care — prin generarea primei derivative a semnalului termistorului — detectează punctul final și oprește titrarea. Proba, diluată cu o soluție de tartrat de sodiu, este titrată cu HCl 1,3 N, într-un termostat. Se efectuează două titrări succesive. Volumul primei titrări este echivalent cu hidroxidul, volumul celei de a doua titrări — după adăugare de fluorură de potasiu — este echivalent cu alumina.

Titrările nu sînt stînjenite de substanțe solide, existente uzual în suspensie în soluțiile Bayer.

Metoda este rapidă, iar devierile relative standard sînt reduse, în comparație cu altă metodă aplicată.

Van Dalen, E. și Ward, L. G., Anal. Chem. (London), **45**, nr. 13, noiemb. 1973, p. 2 248—2 251.

Metodă chimico-spectrală pentru analiza argintului de înaltă puritate, cu extracția preliminară a argintului cu sulfura de di-N-octil. A fost pusă la punct o nouă metodă de analiză a argintului de înaltă puritate, care se bazează pe dezagregarea probei cu HNO_3, urmată de extracția argintului cu sulfură de di-*n*-octil în soluție benzenică. Impuritățile rămîn în fază apoasă, care apoi se evaporă, obținîndu-se un concentrat de impurități. Acestea se supun analizei spectrale. Prin metoda arătată au fost dozate 23 de impurități, al căror conținut în argint era cuprins între $n \cdot 10^{-6}$—10^{-8} %.

Vall, G. A., Șațkaia, S. S., Judelevici, I. G. și Torgov, V. G., Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 12, 1973, p. 88—92.

Extracția complexului niobiului cu violet de pirocatechină, piridină și bromură de potasiu. S-a cercetat spectrofotometric formarea unui complex al niobiului pentavalent cu violet de pirocatechină (VP), în prezență de piridină (Py) și bromură de potasiu. S-a stabilit că în urma reacției se formează complexul $[Nb^{5+}]$: [VP]: [Py]: [Br] = = 2 : 1 : 1 : 3, care poate fi considerat ca fiind format prin asocierea cationului complex $[(Nb(OH)_2)_2\ VP \cdot PyH]^{3+}$ și a ionului Br^-. Complexul se extrage ușor cu izobutanol, cu formarea unui extract de culoare albastră intensă, care poate fi utilizat pentru determinarea fotometrică a niobiului pentavalent, avînd cu o sensibilitate de 15 μg în 25 ml extract.

Tananaiko, M. M. și Vdovenko, O. P., Ucr. Him. J., **39**, nr. 10 oct. 1973, p. 1 053—1 055.

Cercetarea spectrofotometrică a complecșilor germaniului tetravalent cu acizii tartric și citric. În vederea găsirii unor noi reacții de complexare a germaniului tetravalent și a utilizării acestora în chimie analitică, s-a cercetat formarea complecșilor ionului Ge_4^+ cu acizii tartric și citric, folosind drept indicator de culoare salicilfluorona (9-*o*-oxifenil-2,3,7-trioxi-6-fluorona). Reacțiile de complexare s-au cercetat în soluții cu o putere ionică de 0,1, în domeniul $pH = 1 - 2$. S-a stabilit că Ge^{4+} formează cu acidul tartric un complex la raportul 1 : 1, iar cu acidul citric formează complecși în care raportul [Ge]: [H_3Cit] variază între 1 : 1 și 1 : 2.

Belousova, E. M., Pojarițchi, A. F., Seifullina, I. I. și Bobrovskaia, M. M., J. Neorg. Him., **18**, nr. 10, oct. 1973, p. 2 766—2 771.

DIVERSE

Comportarea fizico-chimică a derivaților acidului polimetacrilic. II. Procese hidrolitice, comportare la schimb ionic și la disociere. Particulele granulate din ester metilic al acidului polimetacrilic, cum și din copolimeri acizi, bazici și cuaternari ai acestuia, au fost supuse unui studiu fizico-chimic, care a dus la concluziile că:

— derivații acidului polimetacrilic se gonflează în apă, acceptarea de apă crescînd cu polaritatea polimerului și cu concentrația în ioni de hidroxil ai mediului;

— în soluție alcalină diluată (0,01 *N* NaOH), granulatele, suferă o hidroliză la suprafață, care se oprește la un grad de hidroliză de 0,3 %;

— granulatele din copolimerii cuaternari pot reacționa ca schimbători de ioni, măsura schimbului de ioni de clor depinzînd de condițiile mediului;

— valorile *p*K ale copolimerilor alcalini sînt 6,2, iar ale celor acizi, 6,5.

Lippold, B. H. și Lippold, H., Pharm. Ind., **35**, nr. 12, dec. 1973, p. 854—856.

REDACTOR ȘEF RUBRICĂ ING. NELIA MIHĂILĂ ◇ REDACTOR PRINCIPAL D. DRODTLOFF

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 200 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc nr. 137/6784/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Șerban Vodă nr. 133—153, București

Index 4 4304

POLICOLOR ✦ POLICOLOR ✦ POLICOLOR

produce:

LACURI, VOPSELE, RĂȘINI SINTETICE ȘI CERNELURI POLIGRAFICE

- emailuri cu uscare la cuptor pe bază de rășini alchidomelaminice pentru vopsirea autoturismelor
- lacuri și emailuri carbamidice mate și lucioase destinate finisărilor moderne a mobilei
- lacuri poliesterice nesaturate pentru finisarea mobilei
- rășini poliesterice pentru turnare și armare cu fibre de sticlă (nasturi, plăci ondulate, laminate, diferite piese cu duritate mare, bărci etc.)
- rășini epoxidice pentru uz electrotehnic, pentru turnare (manșoane și capete terminale de cabluri) și pentru armare cu fibre de sticlă
- rășini epoxidice pentru adezivi
- cerneluri pentru ziare, ediție de carte, lucrări de artă, ambalaje, pe o gamă variată de suporturi: hîrtie, carton, celofan, polietilenă, PVC, folii metalizate, tablă.

Intreprinderea P o l i c o l o r

B-dul. Ion Șulea nr. 309 ◇ sector IV ◇ telefon: 43.34.75

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COLORANȚI, COSMETICE ȘI LACURI

BUCUREȘTI—ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea nr. 246 — Sectorul 4 — Telefon: 43.35.80 — Telex: 011.448

Realizează prin întreprinderile specializate

ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE — București ✦ FABRICA DE ANTIBIOTICE — Iași ✦ TERAPIA — Cluj ✦ BIOFARM — București SINTOFARM — București ✦ SINTEZA — Oradea

SUBSTANȚE FARMACEUTICE

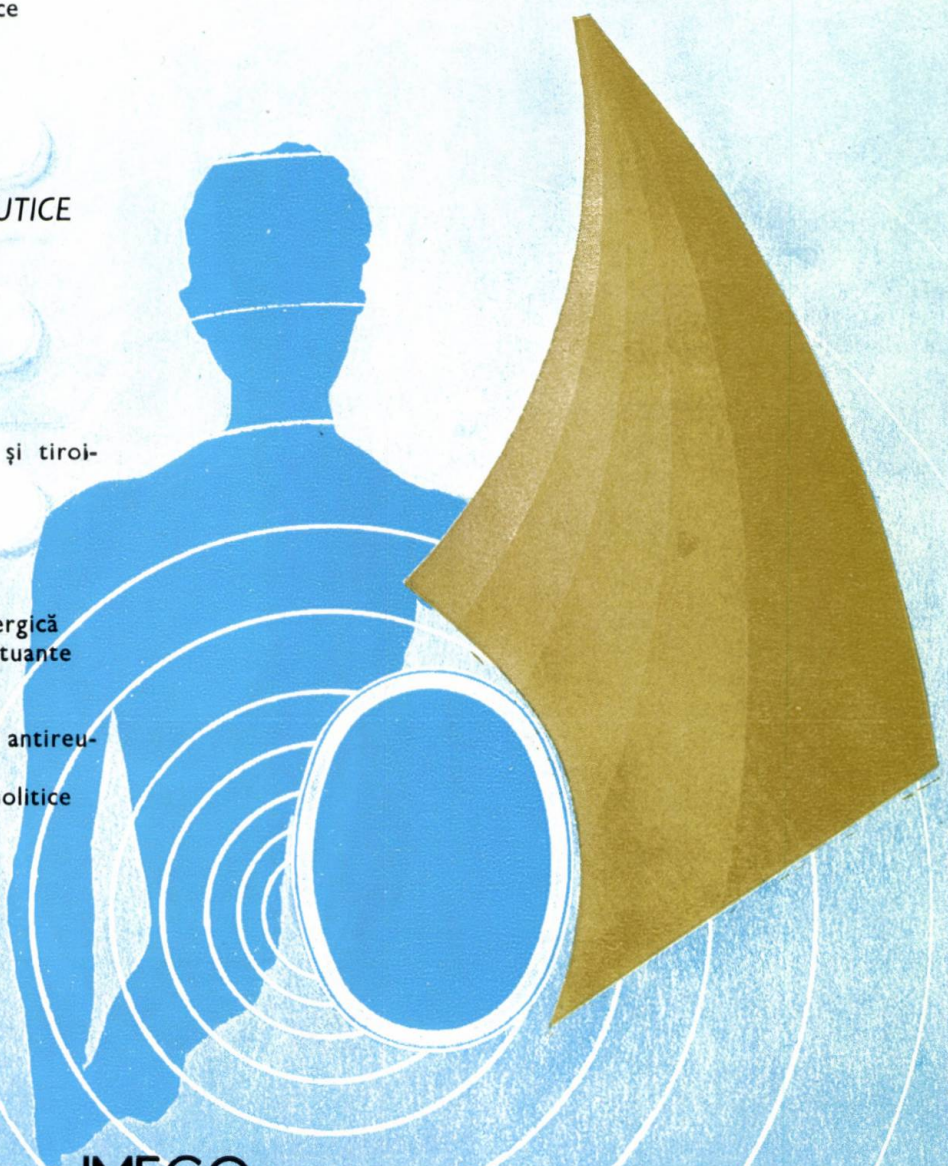
- Alcaloizi din beladonă
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Anestezice
- Antiaterosclerotice
- Antibiotice de fermentație
- Antibiotice de semisinteză
- Antidiabetice
- Glicoside digitalice
- Sulfamide bacteriostatice
- Sulfamide diuretice
- Tranchilizante
- Tuberculostatice
- Vitamine

SPECIALITĂȚI FARMACEUTICE

- Antibiotice
- Sulfamide
- Tuberculostatice
- Fungicide
- Antitricomonazice
- Antidiabetice
- Hormoni antehipofizari și tiroidieni
- Enzime
- Vitamine
- Hipocolesterolemiante
- Anorexice
- Terapie calcică și antialergică
- Tonice, trofice, reconstituante
- Antiparkinsoniene
- Tranchilizante
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Parasimpaticolitice-spasmolitice
- Anestezice locale
- Antitusive
- Cardiotonice
- Antianemice
- Anticoagulante
- Diuretice
- Fermenți digestivi
- Antiseptice intestinale
- Coleretice

MEDICAMENTE ORIGINALE ROMÂNEȘTI:

- Gerovital H_3^R
- Aslavital ^{R}
- E T O ^{R}
- Folcisteină U^R
- Gastrofibran ^{R}
- Pelox
- Microcomprimate pentru antibiograme



Exportator: IMECO Intreprindere de Comerț Exterior București — România
Str. Pitar Moș nr 6 Telefon: 12-01-72

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE „NAVODARI"

PRODUCE:

PENTRU INDUSTRIE

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită cu 52% Fe
- Acid fluosilicic
- Criolită
- Fluorură de aluminiu tehnică
- Utilaj chimic

NAVODARI

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat: Calitatea I 45% P_2O_5 • Calitatea II 40% P_2O_5 • Calitatea III 38% P_2O_5

Superfosfat simplu pulbere: 18 — 20% P_2O_5 • Superfosfat simplu granulat 18 — 20% P_2O_5

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conţinut în azot de 46% şi conţinut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAŢIA 95,5—98,5%

TREI TIPURI DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 16—48—0 (16% N; 48% P_2O_5 0% K_2O)
II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

CENTRALA DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — CRAIOVA

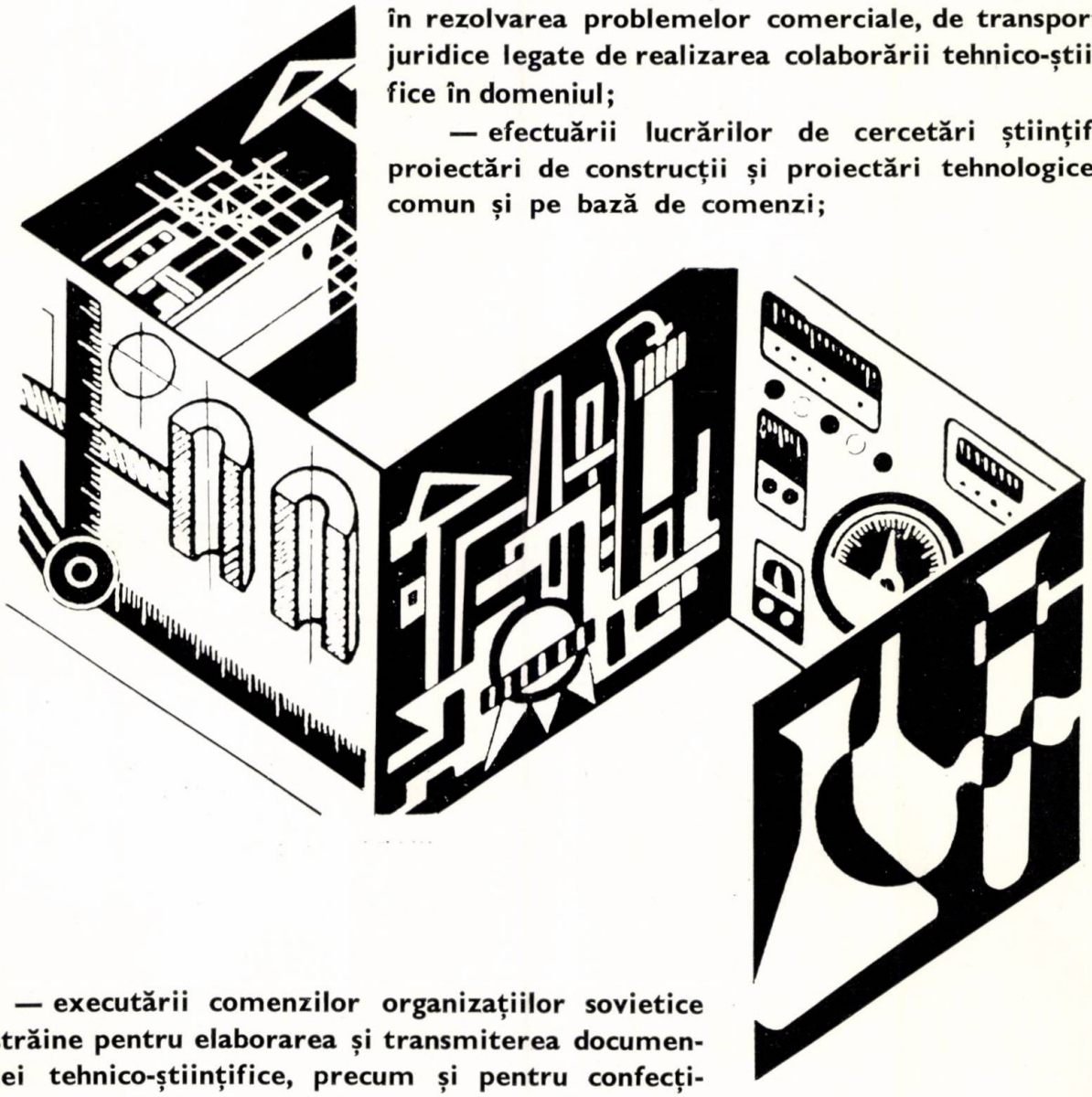
ORGANIZAȚIA UNIONALĂ

„VNEȘTEHNIKA"

MOSCOVA, U.R.S.S.

acordă sprijin organizațiilor de cercetări științifice, proiectări de construcții și proiectări tehnologice, întreprinderilor industriale și firmelor sovietice și străine în rezolvarea problemelor comerciale, de transport și juridice legate de realizarea colaborării tehnico-științifice în domeniul;

— efectuării lucrărilor de cercetări științifice, proiectări de construcții și proiectări tehnologice în comun și pe bază de comenzi;



— executării comenzilor organizațiilor sovietice și străine pentru elaborarea și transmiterea documentației tehnico-științifice, precum și pentru confecționarea și închirierea utilajelor științifice, prototipurilor, produselor și materialelor;

— efectuării de expertize tehnico-științifice, încercări de utilaje și materiale, consultații.

ORGANIZAȚIA UNIONALĂ „VNEȘTEHNIKA"
U.R.S.S., MOSCOVA, UL. GORKOGO 11

PUBLICOM

Variaţiuni pe o temă BST

Compresoare izoterme

Clasicii moderni

Componente standard asamblate şi adaptate cerinţelor specifice. Componente modulate, verificate şi perfecţionate în decursul anilor — compresoarele izoterme ale BST. Unităţi de capacitate variabile pentru debite de intrare între 3500 şi 450 000 m^3/h şi presiuni de refulare între 6 şi 12 bar. abs. Compresoarele, îmbină eficienţa cu siguranţa în exploatare.

Ultima variantă, compresorul ARI, cuprinde o secţiune axială cu 6 trepte şi o secţiune centrifugală, izotermă, cu 3 trepte. El reuneşte toate meritele cunoscute ale maşinilor BST:

— construcţie compactă, reclamînd un spaţiu minim de montaj;
— randament ridicat printr-un flux meticulos conceput şi o răcire intermediară intensivă;
— dispozitiv special de reglare a debitelor;
— uşurinţa accesului, asamblării şi dezasamblării;
— simplitatea montajului.

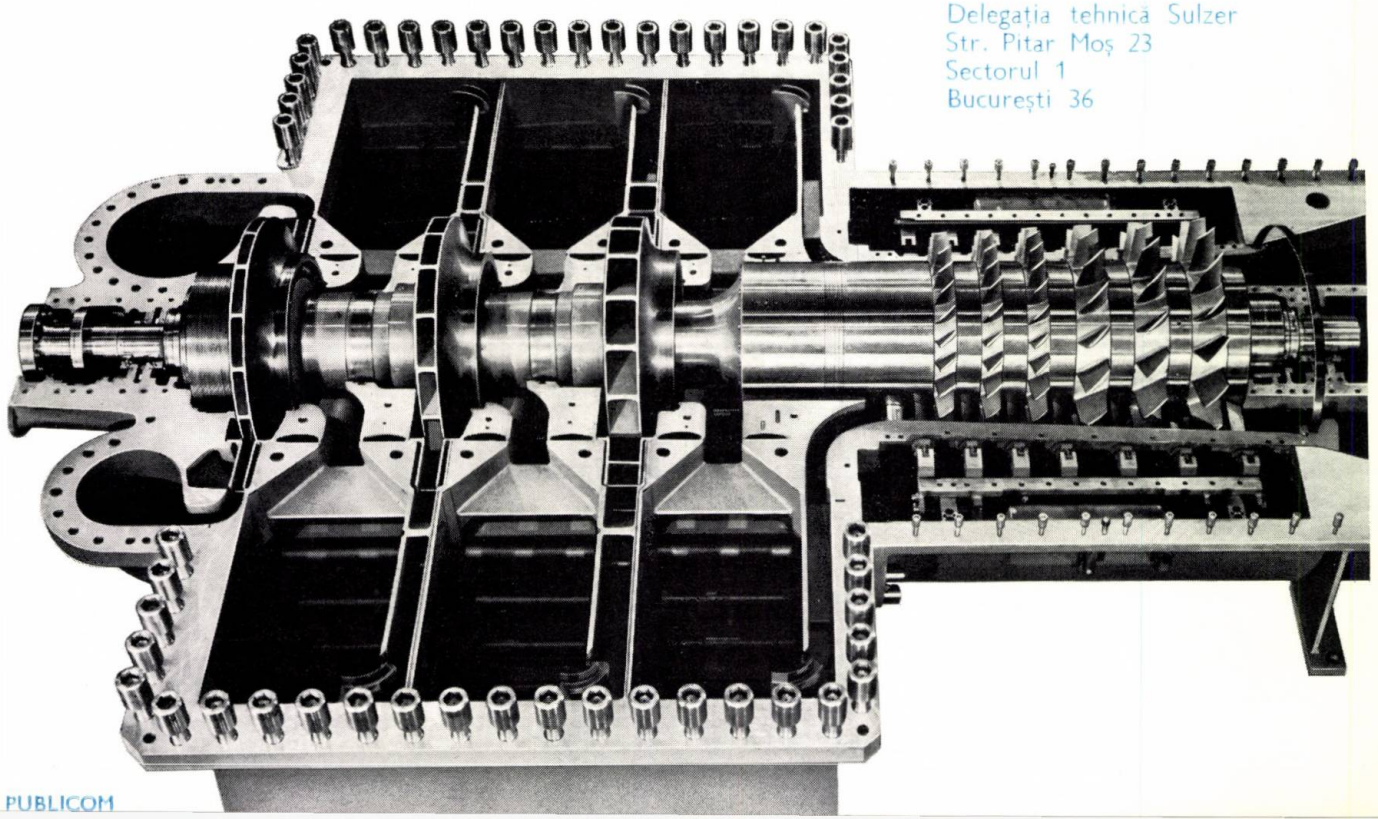
Compresoarele izoterme BST sînt adaptabile condiţiilor de exploatare, în fabricile de oxigen, industria minieră, industria chimică şi petrochimică şi multe altele. Elementele de concepţie clasică conlucrează venind în întîmpinarea cerinţelor de astăzi şi de mîine. Dacă cerinţele Dv. sînt deosebite adresaţi-vă unui specialist. Consultaţi specialistul BST.

BST®

Siguranţă prin experienţă

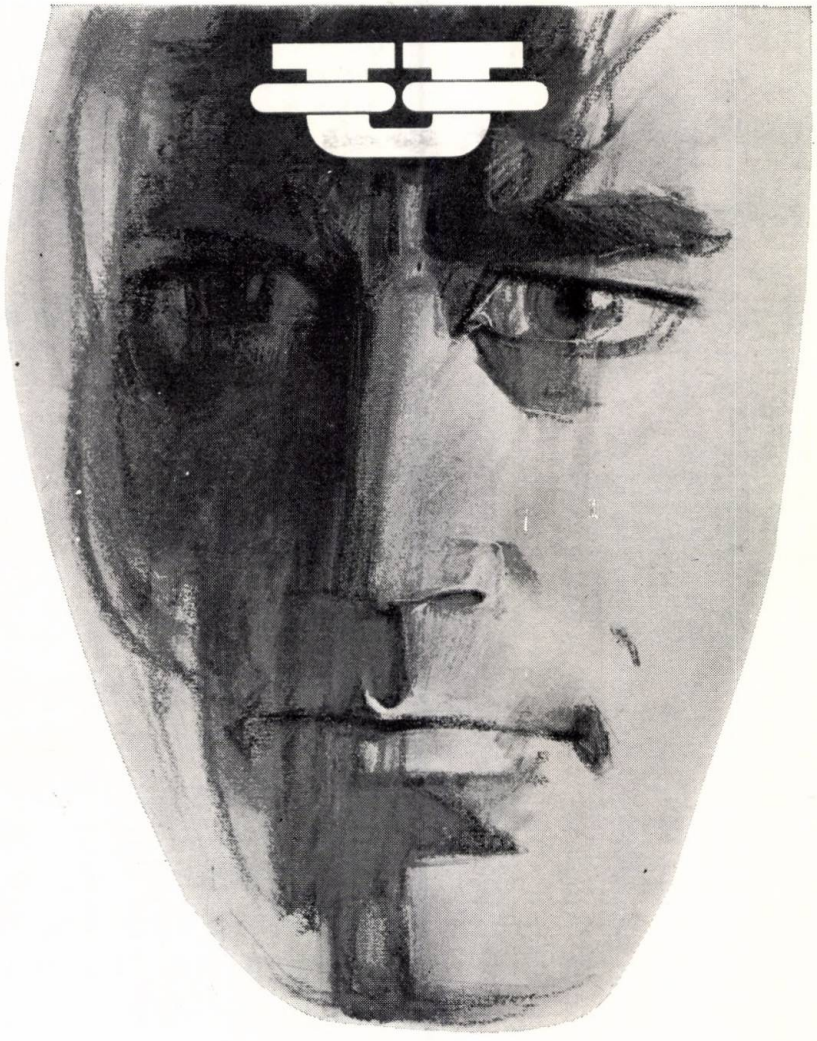
B S T Brown-Boveri-Sulzer
Turbomachinery Ltd.
Escher Wyss-Platz
CH—8023 Zurich, Elveţia

Delegaţia tehnică Sulzer
Str. Pitar Moş 23
Sectorul 1
Bucureşti 36



PUBLICOM

cînd este vorba de monomeri acrilici, gîndiţi-va la Ugilor !



UGILOR ÎN LUME :

AFRICA DE SUD - Carst & Walker Pty Ltd - 130 Commissioner Street, Johannesburg, P.O. Box 5500.
ANGLIA - Kingsley & Keith (Chemicals) Ltd - Suffolk House, George Street - Croydon, CR 9 3 QL.
ARGENTINA - Francolor S.R.L. - Libertad 1325, Buenos Aires.
AUSTRALIA - Brown & Dureau, Ltd - Dureau House, Kavanagh & Ireland Streets. South Melbourne, 3205 Vic., P.O. Box 24 - 38-44 Mountain Street Sydney, 2000 N.S.W., P.O. Box 3894.
AUSTRIA - Donau Chemie Aktiengesellschaft - Am Heumarkt 10 - 1030 Viena, B.P. 30.
BELGIA - Ets V. Marcoux - 4/10 rue du Dobbelenberg, 1130 Bruxelles.
BRAZILIA - Scanbras Industrial e Commercial S.A. - Rua Marquês de Itú, 70 - 10° Andar, Caixa Postal 8178 - Sao Paulo.
DANEMARCA - Kemitura A/S - Römersgade 3, Copenhaga K.
ELVETIA - Sugro A.G. - Sevogelstrasse 21, Basel CH 4002 - Basel Postfach.
FINLANDA - Oy Sokemia AB - Mannerheimintie 9 A, Helsinki 10.
GRECIA - E.G. Rigas S.A. - 32 Marni Street, Atena 102.
ISRAEL - Manfred Gottesmann - 22, Lilienblum Street, Tel-Aviv, P.O. Box 1252.
ITALIA - Ugine Kuhlmann Chimica SpA - Via Cadorna 34 - 20032 Cormano - Milano.
MEXIC - Cia Mexicana Francolor S.A. - Calle San Andres Atoto 100, Naucalpan de Juarez - Edo de Mexico - Mexico, Apartado 659.
NORVEGIA - Finn Alsing As - Dronningensgate 8, Oslo 1, P.O. Box 364.
NOUA ZELANDA - Brown & Dureau Ltd - 14 Heather Street, Parnell, Auckland 1, P.O. Box 2191.
OLANDA - Nefran-Chemie N.V. - Nijenburg 150, Buitenveldert, Amsterdam, P.O. Box 7917.
PORTUGALIA - A.F. Gouveia Lda - Avenida Infante Santo 52-1°, Lisabona, B.P. 3101.
REPUBLICA FEDERALA GERMANIA-Brenntag CmbH-Reichsoräsidentenstrasse 21/25-4330, Mülheim/Ruhr-Postfach 010320
SPANIA - Ugimica SA - Torre de Madrid, Princesa 1 - Planta 10 n° 11, Madrid 8.
SUEDIA - Aktiebolaget Trebec - Floragatan 2, S 102 45, Stockholm 5, P.O. Box 5208.
TURCIA - Pabalk Ticaret Limited Sirketi - Mesrutiyet Caddesi n° 99/1 Tarhan Han-Istanbul, P.O. Box 149, Beyoglu.
U.S.A. - Intsel Corp. - 825 Third Avenue, New York 10022 N.Y.
VENEZUELA - Ugine Kuhlmann Quimica Venezolana S.A. - Apartado de Correos, 62463 Chacao - Caracas.
YUGOSLAVIA - Marcel Levecq - 18 rue Volney - 75002 Paris - France.

UGILOR

Psycho 73253 N

Pentru a primi o documentaţie gratuită, faceţi o cruce în pătratul din dreptul produsului sau produselor din gama care vă interesează :

- ☐ ACRILONITRIL
- ☐ ACID CIANHIDRIC
- ☐ ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- ☐ METACRILAT DE METIL
- ☐ METACRILAT DE ETIL
- ☐ METACRILAT DE BUTIL
- ☐ METACRILAT DE IZOBUTIL
- ☐ METACRILAT DE HEXIL
- ☐ METACRILAT DE HEPTIL
- ☐ METACRILAT DE ETIL-2 HEXIL
- ☐ METACRILAT DE LAURIL
- ☐ METACRILAT DE STEARIL
- ☐ METACRILAT DE DIMETILAMINOETIL
- ☐ MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ☐ DIMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- ☐ ACID METACRILIC
- ☐ ACRILAT DE METIL
- ☐ ACRILAT DE ETIL
- ☐ ACRILAT DE BUTIL
- ☐ ACRILAT DE IZOBUTIL
- ☐ ACRILAT DE HEXIL
- ☐ ACRILAT DE HEPTIL
- ☐ ACRILAT DE ETIL-2 HEXIL
- ☐ ACRILAT DE DIZOOCTIL
- ☐ ACID ACRILIC
- ☐ ACRILAMIDĂ
- ☐ ACETONITRIL

Întreprinderea : _____ N-ul _____ Oraşul _____

Numele : _____

Strada _____

Telefon _____

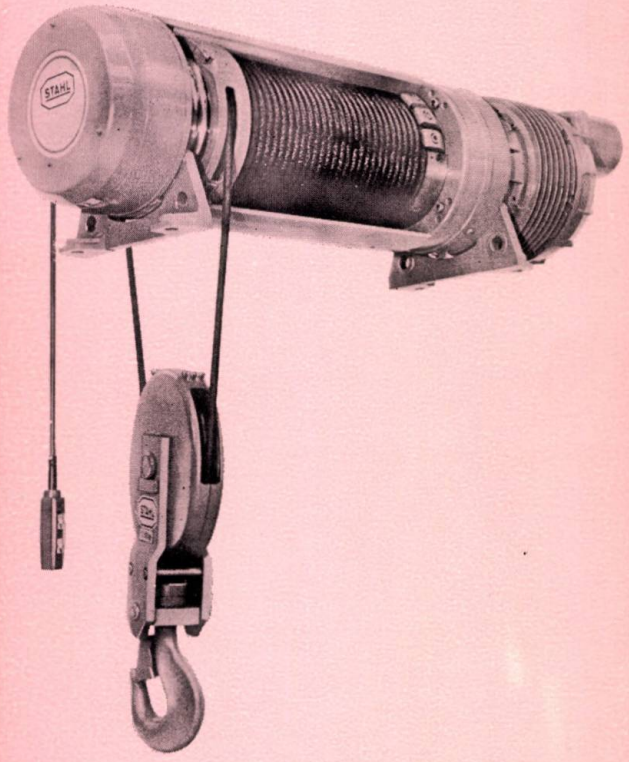
Înapoiaţi acest bon, completat în regulă, agentului din ţara Dvs sau în lipsa acestuia, la adresa : Direction Commerciale Ugilor 5, rue du Général-Foy 75366 Paris - Cedex 08 - France Telefon 292.31.00.

PUBLICOM

STAHL

livrează:

Elevatoare electrice
capacitate portantă 150-50.000 kgf
Instalații de transport
semiautomate și automate
Macarale
Utilaje de macara
Instalații de cumutare



. . . livrabile și în
executare antiexplosivă

R. STAHL D 7000 Stuttgart 1 BRD
Postfach 399, Ulmer Str. 231-239
Telefon 07 11/33 75 81
Telex 07 23 818

Ciech

Import și export de produse chimice

exportă:

Produse farmaceutice ■ Coloranți ■ Produse pentru protecția plantelor ■ Îngrășăminte azotice ■ Vopsele, lacuri, emailuri ■ Produse cosmetice ■ Produse chimice organice ■ Produse chimice anorganice ■ Produse petroliere ■ Articole din cauciuc.

Ciech

IMPORTATION ET EXPORTATION DE PRODUITS CHIMIQUES

Jasna 12, B,P. 271, 00-950 Warszawa Polonia.
Téléfone: 269001; télex: 814561.
Adresă télegrafică: CIECH WARSZAWA.

Vă invităm la standul nostru
de la Expoziția Internațională,
București, 12-19 mai 1974.

PUBLICOM

Aslavital

Produs original

Prof. dr. A. Aslan

Aslavital

Aslavital®

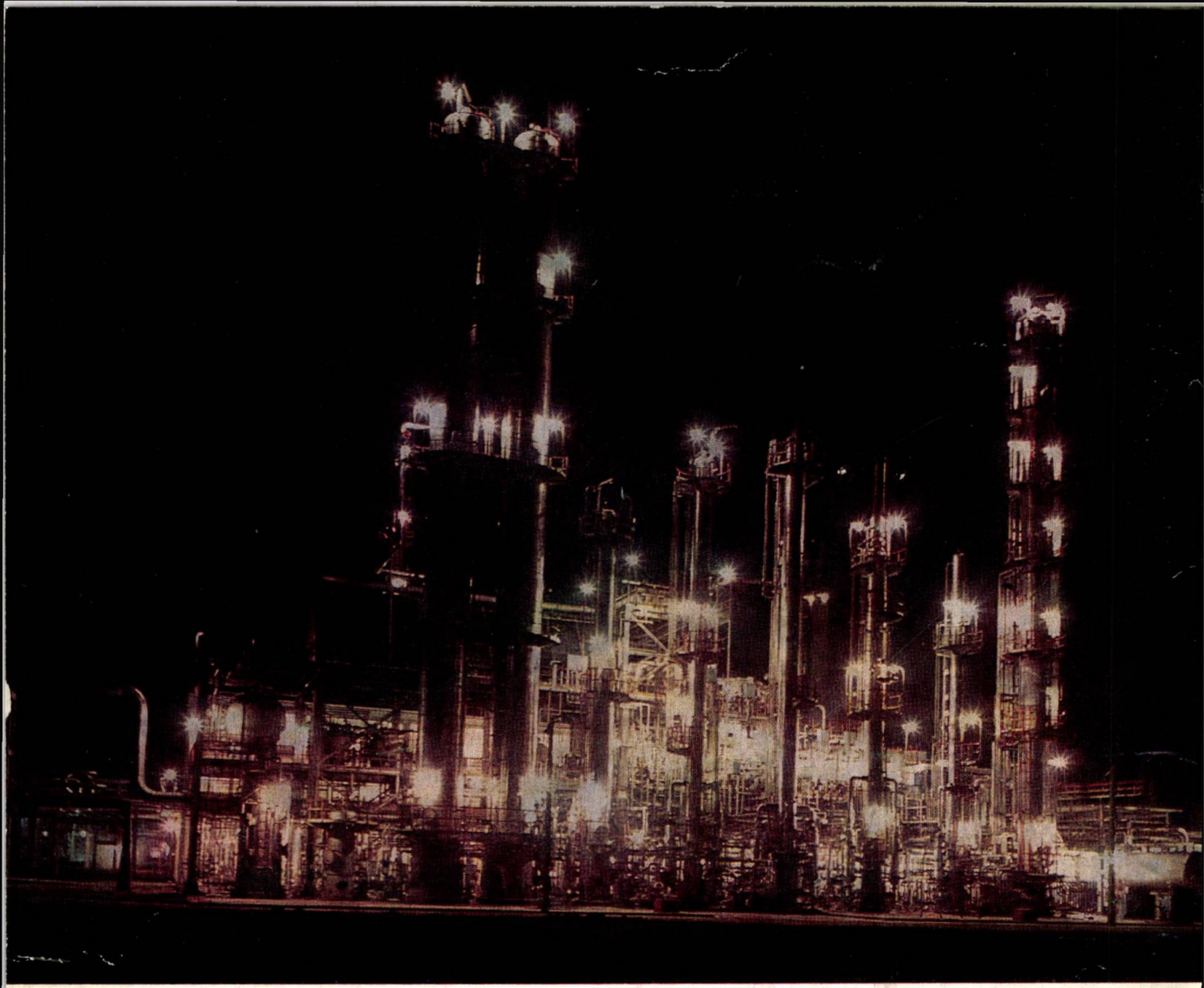
fiole și drajeuri

Agent terapeutic indicat în profilaxia și tratamentul cazurilor de îmbătrînire cu predominență cerebrală și cardio-vasculară.

EXPORTATOR:

IMECO

Întreprindere de Comerț Exterior
București – România
Str. Pitar Moș nr. 6
Telefon: 12.01.72 – Telex – 011182
011644



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII ȘI PETROCHIMIE — PLOIEȘTI

1974 MAI 31

prin unitățile sale: Combinatul petrochimic Borzești, Combinatul petrochimic Brazi, Combinatul petrochimic Teleajen și rafinăriile: Ploiești, Cîmpina, Brașov, Dărmănești, Crișana

PRODUCE:

- Propilenă pentru:
  - polimerizare;
  - sinteze organice.
- Butadienă
- Etileni glicoli
- Anhidridă ftalică și maleică.
- Dimetiltereftalat.
- Fenol și acetonă.
- Clorură de colină.
- Polietilenă pentru:
  - film;
  - injecție;
  - corpuri suflate;
  - uz general.
- Policlorură de vinil
- Cauciuc sintetic CAROM
- Polistiren și copolimer.
- Alcooli grași.
- Insecticide și fungicide.
- Acrilonitril.
- Cianură de sodiu.
- Cloroform tehnic.
- Derivați clorurați ai etanului și benzenului.
- Acid clorhidric tehnic.
- Hipoclorit de sodiu.
- Sodă caustică
- Hidrocarburi aromatice: (benzen, toluen și derivați ai xilenului)
- Benzină auto cu cifra octanică:
  - CO/R 90
  - CO/R 98
- Combustibil pentru turbocompresoare.
- Cocs de petrol.
- Negru de fum.
- Uleiuri pentru:
  - motoare auto;
  - locomotive Diesel.

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

MAI 1974
53—416
5

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE „NAVODARI"

PRODUCE:

PENTRU INDUSTRIE

- *Acid sulfuric tehnic*
- *Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)*
- *Acid sulfuric reactiv*
- *Namol selenios*
- *Cenuși de pirită cu 52% Fe*
- *Acid fluosilicic*
- *Criolită*
- *Fluorură de aluminiu tehnică*
- *Utilaj chimic*

CIch NAVODARI

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat: Calitatea I 45% P_2O_5 • Calitatea II 40% P_2O_5 • Calitatea III 38% P_2O_5

Superfosfat simplu pulbere: 18 — 20% P_2O_5 • Superfosfat simplu granulat 18 — 20% P_2O_5

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

Nr. 5
MAI
VOL. 25
1974

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREŞTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁRES * DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Cuprins

* * * 353—356 Vizita preşedintelui NICOLAE CEAUŞESCU la expoziţia de aparate şi instalaţii pentru activitatea de cercetare ştiinţifică şi dezvoltare tehnologică

L. STĂNESCU, M. MANGU şi C. FRUNZĂ 357—364 Consideraţii cu privire la coloranţii reactivi

R. CÎMPEANU 365—366 Consideraţii privind influenţa carbonatului de calciu în procesul de fabricaţie al carburii de calciu

FL. BUNUŞ 367—370 Determinarea speciilor complexeale U (IV) în prezenţa ionului Cl^- ca ligant şi a funcţiilor termodinamice care intervin prin metoda schimbului ionic

A. LUPU şi L. M. VAICUM 371—375 Comportarea unor tenside cationice faţă de microorganismele din instalaţiile de epurare biologică

R. RUSSU şi G. GHEORGHE 376—381 Granularea sitelor moleculare.III. Liant, amestec bentonită-alumină

GH. T. NEDELEA ŞI GH. O. PÎNTEA 381—389 Restricţii asupra calculului „stoechiometric"

E. POPESCU, A. LĂZĂRESCU, G. MÂNDRU 390—393 Influenţa iradierii asupra coroziunii aliajelor de zirconiu

CHIMIE ANALITICĂ

M. G. PLAUCHITHIU şi M. ROCSIN 394—395 Determinarea fosforului anorganic intraeritrocitar

D. N. TODOR 395—398 Determinarea talcului cu ajutorul metodelor termice de analiză

J. FAZAKAS 399—401 Propuneri pentru nomenclatură în spectroscopia de absorbţie atomică în limba română

CRONICĂ
375

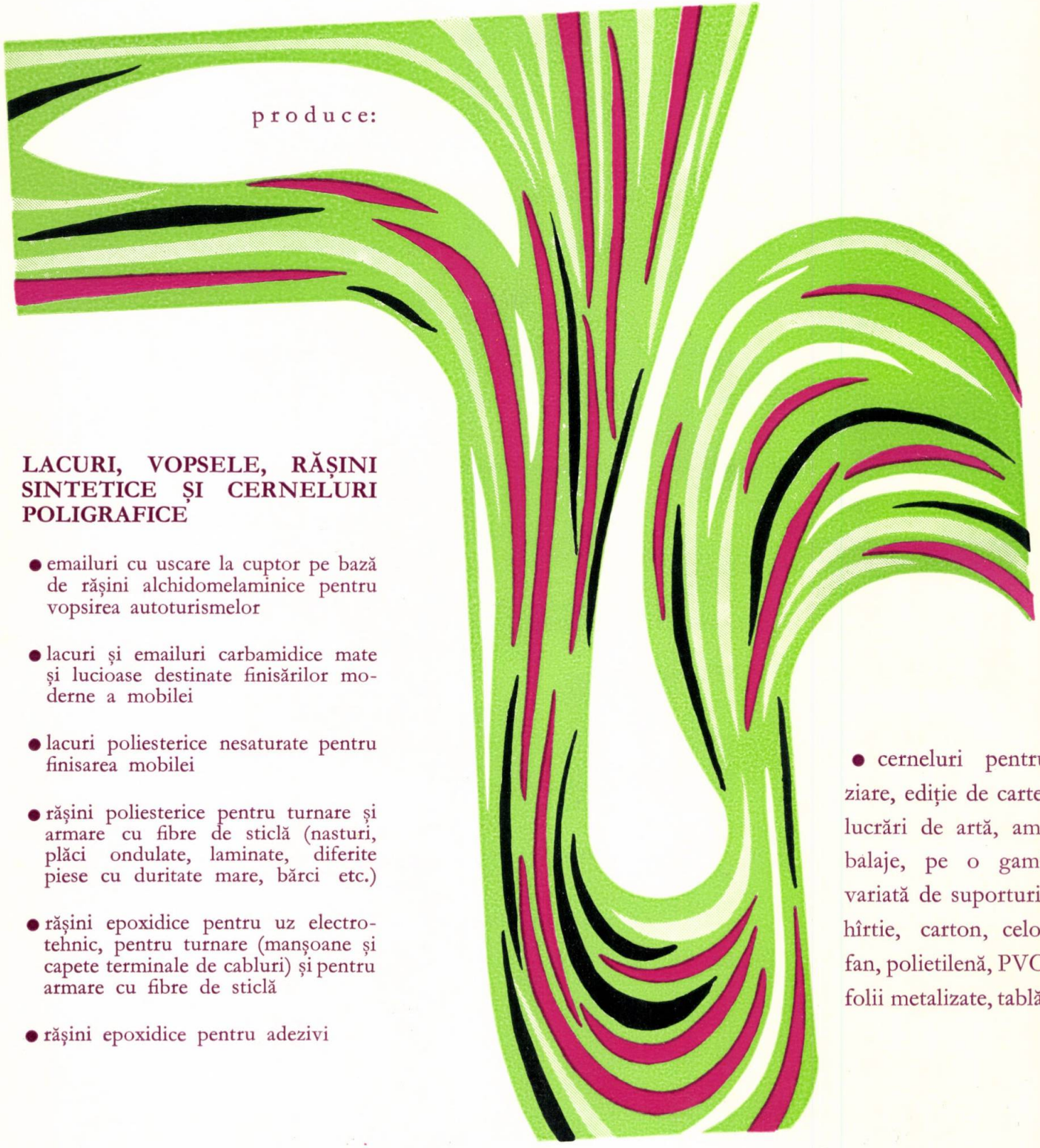
PROGRESE ÎN CHIMIE
402

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRA
405

DOCUMENTARE
412

POLICOLOR ✦ POLICOLOR ✦ POLICOLOR

produce:



LACURI, VOPSELE, RĂȘINI SINTETICE ȘI CERNELURI POLIGRAFICE

- emailuri cu uscare la cuptor pe bază de rășini alchidomelaminice pentru vopsirea autoturismelor
- lacuri și emailuri carbamidice mate și lucioase destinate finisărilor moderne a mobilei
- lacuri poliesterice nesaturate pentru finisarea mobilei
- rășini poliesterice pentru turnare și armare cu fibre de sticlă (nasturi, plăci ondulate, laminate, diferite piese cu duritate mare, bărci etc.)
- rășini epoxidice pentru uz electrotehnic, pentru turnare (manșoane și capete terminale de cabluri) și pentru armare cu fibre de sticlă
- rășini epoxidice pentru adezivi
- cerneluri pentru ziare, ediție de carte, lucrări de artă, ambalaje, pe o gamă variată de suporturi: hîrtie, carton, celofan, polietilenă, PVC, folii metalizate, tablă.

Intreprinderea P o l i c o l o r

B-dul. Ion Şulea nr. 309 ✧ sector IV ✧ telefon: 43.34.75

CONTENTS

* *

The Visit of President NICOLAE CEAUŞESCU to the Exhibition of Apparatus and Installations for Scientific Research Activity and Technological Development 353

L. STĂNESCU, M. MANGU, C. FRUNZĂ

Some Considerations concerning the Reactive Dyes. I. 357

R. CÎMPEANU

Some Considerations concerning the Influence of Calcium Carbonate in the Calcium Carbide Manufacturing Process 365

FL. BUNUŞ

Determining the Complex Species of U (IV) in the Presence of the Cl^- Ion as a Ligand and the Intervenient Thermodynamic Functions by the Ionic Exchange Method 367

A. LUPU, L. M. VAICUM

The Behaviour of Some Cationic Tensides to the Micro-organisms in the Biological Purification Plants 371

R. RUSSU, G. GHEORGHE

The Granulation of Molecular Sieves. III. The Bentonite — Alumina Mixture as a Binder 376

GH. T. NEDELEA, GH. O. PÎNTEA

Restrictions on the Stoechiometric Calculus 381

E. POPESCU, A. LĂZĂRESCU, G. MÂNDRU

The Influence of Irradiation on the Corrosion of Zirconium Alloys.... 390

ANALYTICAL CHEMISTRY

M. G. PLAUCHITHIU, M. ROCSIN

Determination of the Intraerythrocitary Inorganic Phosphorus 394

D. N. TODOR

Talc Determination by Means of Thermic Analysis Methods 395

J. FAZAKAS

Suggestions for the Nomenclature of Atomic Absorption Spectroscopy in the Romanian Language 399

L. Stănescu, M. Mangu, C. Frunză: **Some Considerations concerning tne Reactive Dyes. I.**

The paper presents some general considerations concerning the class of reactive dyes, namely a short history and, some indications regarding the chemical structure, the properties and uses of these dyes. By a systematization of the reactive dye assortments as a function of the reactive system and by indicating the different commercial names, it has been attempted to put at the disposal of those dealing with research on and application of the dyes a useful guide, since the same products sometimes occurred on the market under different names.

On the basis of reference material there have also been presented the chemical bond types of these dyes with the textile fibres and some considerations concerning the reaction mechanisms.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 357

D.C. 677.842.35

Fl. Bunuş: **Determining the Complex Species of U (IV) in the Presence of the Cl^- Ion as a Ligand and the Intervenient Thermodynamic Functions by the Ionic Exchange Method**

The determination of the complex species of the U(IV), in the presence of Cl^- as a ligand, of the stability constants and of the thermodynamic functions has been carried out by the ionic exchange technique.

The measurements have been conducted at the ionic strength 4, the ionic medium being $HClO_4 + HCl$. The results obtained for y_1 are comparable with some literature data concerning however other methods and ionic media.

From the data of the determinations, some conclusions are drawn concerning the formation of a species in which the ligand enters both the internal and external spheres, the latter being prevalent. The values of ΔH and ΔS allow some observations regarding the bond type involved.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 367

D.C. 546.791.4:543.544.6

A. Lupu, L. M. Vaicum: **The Behaviour of Some Cationic Tensides to the Micro-organisms in the Biological Purification Plants**

The paper studied the behaviour to the micro-organisms of activated sludge in the biological purification plants of two groups of polyetoxilated cationic tensides, polyetoxilated fat amines and polyetoxilated naphtenic amines, as well as of fabrication intermediates, and the corresponding nitriles and amines. This behaviour is important from the viewpoint of water protection, but also for directing the production towards the synthesis of biodegradable tensides.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 371

D.C. 628.35:661.185.23

R. Russu, G. Gheorghe: **The Granulation of Molecular Sieves. III. The Bentonite — Alumina Mixture as a Binder**

As a continuation of the studies concerning the granulation of molecular sieves with binders, the experimental results obtained from the granulation with bentonite — alumina mixtures are presented. Several compositions have been tested and the influence was followed of the binder quantity and of the calcination temperature on the static adsorption capacity and on the mechanical resistance. The satisfactory tests have also been studied from the viewpoint of the dynamic adsorption capacity and of the porous structure. A composition which will be characterised more complexly from the point of view of optimum working conditions has thus been selected.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 376

D.C. 661.183.6:66.099.2

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Посещение председателя НИКОЛАЕ ЧАУШЕСКУ выставки аппаратов и установок дла научно-исследовательских работ и технологического развития 353

Л. СТЭНЕСКУ, М. МАНГУ, К. ФРУНЗЭ

Соображения относительно реактивных красителей 357

Р. КЫМПЯНУ

Соображения относительно влияния углекислого кальция в процессе производства карбида кальция 365

ФЛ. БУНУШ

Определение комплексных пород U (IV) в присутствие иона Cl^- в качестве лиганда и термодинамических функций которые входят путем ионообменного метода. 367

А. ЛУПУ, Л. М. ВАЙКУМ

Поведение ряда катионовых тенсидов по отношению к микроорганизмам из установок по биологической очистке 371

Р. РУССУ, Г. ГЕОРГЕ

Гранулирование молекулярных сит. III. Связущее вещество, смесь бентонит-глинозем 376

Г. Т. НЕДЕЛЯ, Г. О. ПЫНТЯ

Ограничения по стоехиометрическаму расчёту 381

Е. ПОПЕСКУ, А. ЛЭЗЭРЕСКУ, Г. МЫНДРУ

Влияние изучения на коррозию цирконовых сплавов 390

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. ПЛАУКИТХИУ, М. РОКСИН

Определение неорганического интраеритроцитарного фосфора 394

Д. Н. ТОДОР

Определение талька при помощи термических методов анализа 395

Ж. ФАЗАКАШ

Предложения по номенклатуре атомно-абсорбционной спектроскопии на румынском языке.... 399

Л. Стэнеску, М. Мангу, К. Фрунзэ: **Соображения относительно реактивных красителей**

В статье приводятся общие соображения относительно класса красителей, а именно краткое историческое обозрение указания по химической структуре, указания относительно свойств этих красителей и соответствующее их использование. Путем систематизации сортиментов реактивных красителей в зависимости от реактивной системы и указания различных коммерческих названий, пытались представить в распоряжение тех которые занимаются исследованием и применением красителей, полезный указатель, т.к. такие же продукты появляются иногда на рынке под различными названиями. На основание библиографического материала приводятся типы химических связей этих красителей с текстильным волокном и ряд соображений относительно реактивности механизма.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 357

Д.К. 677.842.35

Ф л. Б у н у ш: **Определение комплексных пород U (IV) в присутствие иона Cl^- в качестве лиганда и термодинамических функций которые входят путем ионообменного метода.**

Определение комплексных пород U (IV), в присутствие Cl^- в качестве лиганда, констант стабильности и термодинамических функций, было проведено путем ионообменной техники. Измерения проводились на ионной крепости 4, ионной средой было $HClO_4$+HCl. Результаты полученные для β_i сравнивали с рядом литературных данных, где не были применены другие методы и другие ионные среды. Из данных определений выводят заключения относительно образования одного рода, в котором лиганд входит во внутреннию, а также и во внешнию сферу, в особенности в последнию. Величины ΔH и Δ_S позволили вывести ряд заключений по типу образующейся связи.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 367

Д.К. 546.791.4:543.544.6

А. Л у п у, Л. М. В а й к у м: **Поведение ряда катионовых тенсидов по отношению к микроорганизмам из установок по биологической очистке.**

В работе изучали поведение по отношению к микроорганизмам активного шлама из установок по биологической очистке двух групп катионовых полиэтоксилированных тенсидов, жирных полиэтоксилированных аминов и полиэтоксилированных нафтеновых аминов, а также и посредников фабрикации, соответствующих нитрилов и аминов. Это поведение имеет значение с точки зрения защиты воды, а также и для ориентации производства к синтезу биодеградирующихся тенсидов.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 371

Д.К. 628.35:661.185.23

Р. Р у с с у, Г. Г е о р г е: **Гранулирование молекулярных сит. III. Связущее вещество смесь бентонит-глинозем.**

В продолжение изучения относительно гранулирования молекулярных сит связующими веществами, приводятся опытные результаты полученные по гранулированию со смесью бентонита-глинозема. Испытывали несколько композицйи и наблюдали влияние количества связывающего вещества и температуры кальцинирования на статическую способность по адсорбции и механического сопротивления. Пробы которые оказались удовлетворительными были изучены с точки зрения динамической мощности по адсорбции и по пористости структуры. Селекционировали таким образом композицию которая характеризовалась бы более комплексно с точки зрения оптимальных условий работы.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 376

Д.К. 661.183.6:66.099.2

INHALT

* * *

Besuch des Präsidenten NICOLAE CEAUŞESCU bei der Ausstellung von Apparaten und Anlagen für wissenschaftliche Forschung und technologische Entwicklung 353

L. STĂNESCU, M. MANGU, C. FRUNZĂ

Erwägungen in bezug auf die Reaktivfarbstoffe 357

R. CÎMPEANU

Erwägungen in bezug auf den Einfluss des Kalziumkarbonats auf den Herstellungsprozess des Kalziumkarbids..... 365

FL. BUNUŞ

Bestimmung der komplexen Spezies U (IV) in Anwesenheit des Cl^- Ions als Binder und der thermodynamischen Funktionen, die durch die Methode des Ionenaustausches eingreifen 367

A. LUPU, L. M. VAICUM

Verhalten einiger kationischen Tenside gegenüber Mikroorganismen in Anlagen für biologische Reinigung 371

R. RUSSU, G. GHEORGHE

Körnung der Molekularsiebe. III. Binder, Bentonit-Aluminumoxyd-Gemisch 376

GH. T. NEDELEA, GH. O. PÎNTEA

Restriktionen in der stoechiometrischen Berechnung 381

E. POPESCU, A. LĂZĂRESCU, G. MÂNDRU

Einfluss der Bestrahlung auf die Korrosion der Zirkoniumlegierungen.. 390

ANALYTISCHE CHEMIE

M. G. PLAUCHITHIU, M. ROCŞIN

Bestimmung des intraerythrozinischen anorganischen Phosphors 394

D. N. TODOR

Talkbestimmung durch thermische Analyseverfahren 395

J. FAZAKAS

Vorschläge für eine Nomenklatur in der atomaren Absorbtions-Spektrophotometrie in rumänischer Sprache 399

L. Stănescu, M. Mangu, C. Frunză: **Erwägungen in bezug auf die Reaktivfarbstoffe**

Die Verfasser geben eine allgemeine Übersicht über die Klasse der Reaktivfarbstoffe, geschichtliche Daten, Hinweise über die chemische Struktur und die Eigenschaften dieser Farbstoffe sowie deren Verwendungsmöglichkeiten. Durch eine Systematisierung des Angebots an Reaktivfarbstoffen im Verhältnis zum Reaktionssystem und die Angabe der verschiedenen Handelsbezeichnungen, soll die Arbeit als ein Leitfaden für all jene dienen, die sich mit der Forschung und Anwendung von Farbstoffen befassen, da gleichartige Erzeugnisse manchmal unter verschiedenen Bezeichnungen auf den Markt gebracht werden. Aufgrund eines entsprechenden Quellenmaterials werden die Arten der chemischen Bindungen dieser Farbstoffe mit den Textilfasern dargelegt und einige Erwägungen in bezug auf den Reaktionsvorgang aufgestellt.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 357
D.K. 677.842.35

Fl. Bunuş: **Bestimmung der komplexen Spezies U (IV) in Anwesenheit des Cl^- Ions als Binder und der thermodynamischen Funktionen, die durch die Methode des Ionenaustausches eingreifen**

Die Bestimmung der komplexen Spezies des U (IV), in Anwesenheit des Cl^-Ions als Binder, der Stabilitätskonstanten und thermodynamischen Funktionen, beruhte auf dem Verfahren des Ionenaustausches. Die Messungen erfolgten bei Ionenstärke 4, das ionische Medium war aus $HClO_4 + HCl$ gebildet. Die für β_i erzielten Ergebnisse sind mit einigen Daten der Fachliteratur vergleichbar, vorausgesetzt, dass keine anderen Methoden oder ionische Medien zur Anwendung gelangten. Aus den Bestimmungsdaten wird auf die Bildung einer Spezies geschlossen, bei denen der Binder sowohl in die innere als auch die äussere Sphäre eingreift, wobei letztere vorherrschend ist. Desgleichen führen die Werte von ΔH iund ΔS zu Erkenntnissen in bezug den eingreifenden Bindertyp

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 367
D.K. 546.791.4: 543.544.6

A. Lupu, L. M. Vaicum: **Verhalten einiger kationischen Tenside gegenüber Mikroorganismen in Anlagen für biologische Reinigung**

Die Verfasser untersuchten das Verhalten gegenüber den Mikroorganismen im aktiven Schlamm der Anlagen für biologische Reinigung von zwei Gruppen polyäthoxylierter kationischer Tenside, polyäthoxilierte fette Amine und polyäthylierte naphtenische Amine, sowie der Zwischenerzeugnisse, entsprechende Nitrile und Amine. Dieses Verhalten ist vom Standpunkt des Wasserschutzes, aber auch für die Ausrichtung der Produkion auf die Synthese biologisch zersetzbarer Tenside, wichtig.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 371
D.K. 628.35: 661.185.23

R. Russu, G. Gheorghe: **Körnung der Molekularsiebe. III. Binder, Bentonit-Aluminiumoxyd-Gemisch**

In Fortsetzung der Untersuchungen in bezug auf die Körnung der Molekularsiebe mit Bindern, werden die Versuchsergebnisse dargelegt, die bei der Körnung mit Gemischen von Bentonit-Aluminiumoxyd erzielt wurden. Es wurden mehrere Zusammensetzungen getestet und der Einfluss der Bindermenge und der Kalzinierungstemperatur auf die statische Adsorbtionsfähigkeit und die mechanische Festigkeit verfolgt. Die Proben, die entsprechende Ergebnisse gezeitigt haben, wurden auch vom Standpunkt der dynamischen Adsorbtionsfähigkeit der porösen Struktur untersucht. Auf diese Weise wurde eine Zusammensetzung ermittelt, die vom Standpunkt der optimalen Betriebsbedingungen, komplexer kennzeichnet wird.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 376
D.K. 661.183.6: 66.099.2

SOMMAIRE

* * *

La visite du Président NICOLAE CEAUȘESCU à l'Exposition d'appareils et installations pour activités de recherche scientifique et développement technologique 353

L. STĂNESCU, M. MANGU, C. FRUNZĂ

Considérations sur les colorants réactifs. I. 357

R. CÎMPEANU

Considérations sur l'influence du carbonate de calcium dans le processus de fabrication du carbure de calcium..... 365

FL. BUNUȘ

Détermination des espèces complexes de U (IV) en présence de l'ion Cl^- comme ligand et des fonctions thermodynamiques qui interviennent, par la méthode de l'échange ionique 367

A. LUPU, L. M. VAICUM

Le comportement de certaines tensides cationiques à l'égard des micro-organismes des installations d'épuration biologique 371

R. RUSSU, G. GHEORGHE

La granulation des tamis moléculaires. III. Le mélange bentonite-alumine comme liant 376

GH. T. NEDELEA, GH. O. PÎNTEA

Restrictions sur le calcul stoechiométrique 381

E. POPESCU, A. LĂZĂRESCU, G. MÂNDRU

L'influence de l'irradiation sur la corrosion des alliages de zirconium.. 390

CHIMIE ANALYTIQUE

M. G. PLAUCHITHIU, M. ROCȘIN

Détermination du phosphore inorganique intraérythrocitaire 394

D. N. TODOR

Détermination du talc à l'aide des méthodes thermiques d'analyse..... 395

J. FAZAKAS

Suggestions concernant la nomenclature dans la spectroscopie d'absorption atomique en langue roumaine..... 399

L. Stănescu, M. Mangu, C. Frunză: **Considérations sur les colorants réactifs. I.**

L'article contient des considérations générales concernant la classe des colorants réactifs, notamment un bref historique, des indications sur la structure chimique et sur les propriétés de ces colorants, ainsi que sur leurs utilisations.

Par la systématisation des assortiments de colorants réactifs, en fonction du système réactif et en indiquant les différentes appellations commerciales, on a essayé de mettre à la disposition de ceux qui s'occupent de la recherche et des applications des colorants, un guide utile, étant donné que les mêmes produits sont parfois apparus sur le marché, sous des appellations différentes.

De même, sur la base du matériel bibliographique, on présente les types de liaisons chimiques de ces colorants avec les fibres textiles et certaines considérations sur les mécanismes de réaction.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 357

C.D. 677.842.35

Fl. Bunuș: **Détermination des espèces complexes de U (IV) en présence de l'ion Cl^- comme ligand et des fonctions thermodynamiques qui interviennent par la méthode de l'échange ionique**

La détermination des espèces complexes de U(IV), en présence du Cl comme ligand, des constantes de stabilité et des fonctions thermodynamiques a été effectuée par la technique de l'échange ionique. Les mesurages ont été réalisés à la force ionique 4, le milieu ionique étant HClO + HCl.

Les résultats obtenus pour y_1 sont comparables à certaines données fournies par la littérature, mais ayant trait à d'autres méthodes et milieux ioniques.

Les données obtenues par les déterminations permettent de tirer des conclusions sur la formation d'une espèce où le ligand entre autant dans la sphère intérieure qu'extérieure avec prédominance de la dernière. De même, les valeurs de ΔH et ΔS permettent quelques observations concernant le type de lien qui intervient.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 367

C.D. 546.791.4:543.544.6

A. Lupu, L. M. Vaicum: **Le comportement de certaines tensides cationiques à l'égard des micro-organismes des installations d'épuration biologique**

On a étudié la manière dont se comportent à l'égard des micro-organismes de la boue active des installations d'épuration biologique deux groupes de tensides cationiques polyétoxylées-amines grasses polyétoxylées et amines naphténiques polyétoxylées, ainsi que les intermédiaires de fabrication, les nitriles et les amines respectifs. Ce comportement est important du point de vue de la protection de l'eau, mais aussi pour l'orientation de la production vers la synthèse de tensides biodégradables.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 371

C.D. 628.35:661.185.23

R. Russu, G. Gheorghe: **La granulation des tamis moléculaires. III. Le mélange bentonite-alumine comme liant**

Faisant suite aux études concernant la granulation des tamis moléculaires aux liants, cet article présente les résultats expérimentaux obtenus par la granulation aux mélanges de bentonite-alumine. On a essayé plusieurs compositions et on a suivi l'influence de la quantité de liant et de la température de calcination sur la capacité statique d'adsorption et sur la résistance mécanique. Las épreuves qui ont donné satisfaction ont été étudiées du point de vue de la capacité dynamique d'adsorption aussi bien que de la structure poreuse. On a sélectionné ainsi une composition qui sera caractérisée de façon plus complexe du point de vue des conditions de fonctionnement optimums.

Rev. Chim. **25**, nr. 5, 1974, p. 376

C.D. 661.183.6:66.099.2

Vizita preşedintelui Nicolae Ceauşescu la Expoziţia de aparate şi instalaţii pentru activitatea de cercetare ştiinţifică şi dezvoltare tehnologică

În zilele de 26 şi 27 aprilie au avut loc la Bucureşti lucrările Plenarei Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie. Cu această ocazie a fost organizată o expoziţie de aparate şi instalaţii pentru activitatea de cercetare ştiinţifică şi dezvoltare tehnologică, care a ilustrat capacitatea de creaţie ştiinţifică şi tehnologică a colectivelor de muncă din 35 de unităţi de cercetare şi proiectare, catedre de învăţămînt superior, secţii şi ateliere din întreprinderi industriale.

Tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU, secretar general al Partidului Comunist Român, preşedintele Republicii Socialiste România, a vizitat această expoziţie în dimineaţa zilei de 27 aprilie, însoţit de tovarăşa ELENA CEAUŞESCU, tovarăşii MANEA MĂNESCU, CORNEL BURTICĂ, GHEORGHE OPREA, viceprim-ministru al guvernului. La sosirea la Institutul de cercetări chimice — puternică şi prestigioasă unitate de cercetare, care a găzduit dezbaterile plenarei şi expoziţia — înalţii oaspeţi au fost salutaţi cu deosebit entuziasm, cu multă căldură de specialiştii care lucrează aici, în manifestarea lor însufleţită găsindu-şi expresia sentimentele de adîncă dragoste şi recunoştinţă faţă de secretarul general al partidului care, personal, acordă o atenţie permanentă orientării şi progresului rapid al activităţii de cercetare ştiinţifică şi dezvoltare tehnologică, ridicării ei pe un plan superior, în concordanţă cu cerinţele majore ale etapei actuale de edificare a societăţii socialiste multilateral dezvoltate.

Întîmpinat de IOAN URSU, preşedintele Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, de miniştri, preşedinţii academiilor de ştiinţe, de directori generali ai institutelor centrale de cercetare şi rectori ai unor institute de învăţămînt superior, precum şi de membrii ai Biroului Executiv ai C.N.Ş.T., tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU a vizitat la început sălile rezervate energeticii, electronicii, automaticii, sectoare de importanţă deosebită pentru progresul întregii noastre economii.

Sutele de creaţii reunite în expoziţie concretizează o parte din rezultatele primei etape a acţiunii de transpunere în viaţă a indicaţiilor pe care secretarul general al partidului le-a dat cu un an în urmă în vederea dezvoltării microproducţiei în unităţile de cercetare şi proiectare, pentru autodotarea acestora şi înzestrarea laboratoarelor uzinale şi a altor unităţi din economie cu aparatură şi instalaţii de mare tehnicitate, cu echipamente de măsură şi control de înalt nivel tehnic.

Preocuparea pentru îndeplinirea sarcinilor date de tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU se reflectă în realizarea echipamentelor pentru comandă program numerică a maşinilor unelte, inclusiv instalaţiile de testare şi verificare a acestora în întreprinderi, precum şi dispozitivele speciale destinate încercărilor în sistemul energetic naţional şi în centrale electrice, care permit reducerea consumului de energie. Atrăgînd atenţia asupra ponderii însemnate a echipamentelor de automatizare, care atinge uneori 30—35% din valoarea maşinilor-unelte şi a altor utilaje de înaltă tehnicitate, secretarul general al partidului a recomandat conducerii Ministerului Construcţiilor de Maşini-Unelte şi Electrotehnicii, specialiştilor din acest domeniu, să-şi intensifice preocupările în direcţia asimilării unui cît mai mare număr de aparate de măsură şi control, în vederea reducerii substanţiale, în cel mai scurt timp, a importului, de asemenea aparataj.

În continuare, s-a vizitat un alt important sector de cercetare şi dezvoltare tehnologică, cel al chimiei. Aşa cum este cunoscut şi cum au atestat valoroasele exponate, cercetătorii şi specialiştii din acest domeniu şi-au adus o contribuţie importantă la dezvoltarea şi crearea de noi ramuri ale chimiei româneşti, ceea ce a permis valorificarea superioară a bogăţiilor naturale, lărgirea gamei de materii prime, elaborarea unor procedee tehnologice moderne de mare eficienţă, îmbogăţirea nomenclatorului de produse. Multe din cercetările chimiştilor români au trecut din laborator pe planşetele proiectanţilor sau chiar în instalaţii industriale, care contribuie cu succes la îndeplinirea obiectivelor majore ale Partidului nostru, concretizate în sarcinile acestui cincinal.

O serie de rezultate ştiinţifice de prestigiu aparţin Institutului de cercetări chimice ICECHIM, unitate-pivot a primului institut central de cercetare din ţară, formă organizatorică pe deplin eficientă care constituie un model în înfiinţarea unor alte unităţi similare.

Dintre exponatele chimiei, au reţinut atenţia noi instalaţii micropilot, autoclave de polimerizare, aparatura de reglare automată a temperaturii şi dozării lichidelor, aparate de analiză automată şi semiautomată pentru determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale unor produse, cu aplicaţii atît în activitatea de cercetare, cît şi în producţie.

Directorul general al Institutului central de cercetări chimice a evidenţiat faptul că cercetătorii şi-au concentrat eforturile spre rezolvarea unor teme majore de larg interes ştiinţific şi economic. Subliniind că realizările unităţilor institutului central sînt puse la dispoziţia institutelor şi întreprinderilor interesate, tovarăşa ELENA CEAUŞESCU a arătat că este necesar ca fiecare institut să-şi îndrepte atenţia în direcţia soluţionării atît a nevoilor proprii de aparate şi instalaţii, cît şi pentru întreaga ramură respectivă.

Secretarul general al partidului a luat cunoştinţă cu satisfacţie de rezultatele bune obţinute, recomandînd scurtarea ciclului de elaborare a noilor tehnologii, în vederea transpunerii operative a acestora în industrie.

Vizitînd standurile institutelor de cercetare şi proiectare din industria uşoară, tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU s-a interesat de stadiul în care se află construcţia fabricii de piele sintetică, obiectiv ce se realizează pe baza unei tehnologii

românești, recomandînd specialiștilor să soluționeze cît mai repede problema producerii în țară a materiilor prime necesare.

Au fost urmărite cu interes exponate din industria extractivă, care reflectă preocuparea pentru protecția muncii — aparataj special destinat prevenirii pericolului de explozii în subteran, semnalizării automate a unor avarii — precum și în domeniul opticii și mecanicii fine — tipuri moderne de microscoape prevăzute cu circuite integrate, realizate de către unitatea de profil din Capitală aflată în plină dezvoltare. Secretarul general al partidului a recomandat specialiștilor găsirea unor soluții de ridicare a performanțelor acestor instrumente de investigație, diversificarea lor și scurtarea termenelor de execuție a noilor capacități de producție în așa fel, încît încă în acest an să intre parțial în producție.

În încheiere s-a vizitat sectorul aplicațiilor din fizica atomică și nucleară, care, în ultima perioadă, și-a adus o contribuție mai substanțială la soluționarea unor probleme complexe din domeniul cercetării, învățămîntului și producției, precum și la creșterea exportului de inteligență românească. Dintre exponate au atras atenția familia de dozimetre și radiometre cu întrebuințări multiple în industrie, noi aparate și dispozitive laser folosite în construcții, instalații speciale care utilizează tehnică nucleară pentru cercetare în industria chimică și electronică, diferite monocristale obținute în colaborare cu chimiștii.

Tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU a subliniat că unele din aparatele prezentate sînt fabricate în serie.

În timpul vizitei, secretarul general al partidului a purtat un viu și fructuos dialog de lucru cu cercetători, proiectanți, cadre didactice, specialiști care au participat la lucrările plenarei C.N.Ș.T., abordîndu-se probleme deosebit de importante privind măsurile ce trebuie luate în vederea participării mai hotărîte și mai eficiente a științei și tehnologiei la soluționarea obiectivelor complexe cu care este confruntată înfăptuirea programului de dezvoltare economică și socială a țării, la traducerea în viață a hotărîrilor Congresului al X-lea și Conferinței Naționale ale partidului. În acest sens, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU a trasat ca sarcină Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, ministerelor care au în subordine unități de cercetare și proiectare, institutelor centrale și academiilor de știință, precum și instituțiilor de învățămînt superior ca, pe baza unor planuri de măsuri concrete și a unei conlucrări strînse și active, să rezolve problemele concrete ale activității economice de fiecare zi a întreprinderilor, să participe nemijlocit la introducerea progresului tehnic, la înnoirea tehnologiilor, la creșterea eficienței întregii activități economice și sociale.

După vizitarea expoziției, secretarul general al partidului a fost invitat să ia parte la ședința de închidere a lucrărilor Plenarei Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

Întreaga asistență a primit cu îndelungi ovații pe tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU. În numele celor prezenți, tovarășul IOAN URSU a exprimat secretarului general al partidului cele mai calde mulțumiri pentru onoarea pe care a făcut-o tuturor oamenilor de știință, cercetătorilor, proiectanților și celorlalți specialiști prin participarea la lucrările plenarei C.N.Ș.T.

Într-o atmosferă entuziastă, în aplauzele vii ale celor de față, a luat cuvîntul tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU.

Cuvîntarea tovarăşului Nicolae Ceauşescu
la plenara Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie

Stimați tovarăși,

Aș dori să încep prin a vă adresa dumneavoastră, și prin dumneavoastră tuturor cercetătorilor din România, un salut călduros din partea mea și a Comitetului Central al partidului. (Aplauze puternice).

Am vizitat cu interes expoziția dumneavoastră și, cu acest prilej, am fost invitat să iau cuvîntul. Aș dori să felicit pe acei care au realizat în ultima perioadă aparatele de măsură, de control pentru cercetare, care au fost prezentate în expoziție. Ele reprezintă într-adevăr un început bun și sper că ceea ce am reușit să realizăm pe această cale va constitui o bază pentru a lărgi producția în acest sector atît de important, inclusiv pentru cercetare, dar și pentru soluționarea unor probleme necesare producției noastre.

Am ascultat multe explicații. Unele din aparatele expuse le-am mai văzut de vreo cinci ori pînă acum. Sper însă că a șasea oară nu vor mai fi prezentate tot ca noutăți, (Animație în sală). Am ascultat, de asemenea, explicațiile cu privire la eficiența economică. Desigur, n-am avut un aparat care să înregistreze rapid și să facă calcule, dar din ceea ce am reținut, fiecare a arătat că se realizează economii la import de milioane și zeci de milioane lei valută. Numai că pe anul 1974 a trebuit să prevedem la buget un import mai mare decît în 1973. Deci, încă nu am simțit eficiența economică în reducerea cerințelor de valută pentru importuri. Sper că aceste calcule sînt reale și, cel puțin începînd din 1975, se vor reflecta în bugetul țării, în sensul de a reduce necesarul de valută la import, producînd această aparatură în țară — așa cum a spus fiecare din tovarășii care au prezentat astăzi aceste rezultate. După cum vedeți, încep cu o critică. (Animație în sală).

Pe plan mai general sper că, în cadrul lucrărilor pe care le-ați avut ieri și astăzi dimineață, ați abordat problemele de bază ale dezvoltării cercetării în România. Avem rezultate bune. Nu cred că aveți însă pretenția să fac acum un bilanț. Știu că l-ați făcut dumneavoastră. Sîntem, în general, satisfăcuți de ceea ce s-a realizat în ultimul timp în domeniul cercetării, mai cu seamă de orientarea spre care se merge de a se soluționa acele probleme care sînt legate de dezvoltarea economică și socială, în ritm intens, a patriei noastre.

Avem aici multe lucrări realizate în diverse institute, care se aplică în producție și dau deja rezultate bune. Rezultatele pe care le-am obținut în această direcție în ultimii ani sper să constituie — și aș dori să constituie — o bază pentru a intensifica legarea mai strînsă a cercetării cu necesitățile dezvoltării țării noastre. Conducerea partidului nostru apreciază în mod deosebit eforturile și rezultatele pe care le obțin cercetătorii noștri.

Așa cum am mai discutat și în alte împrejurări, pînă la urmă cercetarea trebuie să răspundă necesităților societății într-o etapă dată — și România se găsește într-o etapă a dezvoltării sale rapide. Dorim să lichidăm cît mai repede rămînerea în urmă de la care am pornit, să ridicăm nivelul general de dezvoltare a țării noastre, din punct de vedere material și spiritual, dar mai cu seamă din punct de vedere al bazei materiale — să ajungem într-un timp cît mai scurt la nivelul țărilor dezvoltate. Aceasta nu se poate realiza însă fără a așeza la temelia a tot ceea ce înfăptuim cele mai noi cuceriri ale științei și tehnologiei contemporane.

Programul de dezvoltare pentru cincinalul viitor va fi, de asemenea, destul de vast. Avem în vedere să continuăm într-un ritm intens dezvoltarea forțelor de producție, să dăm o atenție mai mare ramurilor moderne ale economiei. Se înțelege că aceasta necesită o participare mai activă a cercetării.

Vom dezbate, de altfel, în cursul lunilor mai—iunie, programul de dezvoltare în cadrul Consiliului Suprem al Dezvoltării Economice și Sociale, în care mulți dintre dumneavoastră participați. Oricum, toate institutele centrale, precum și institutele de cercetare vor trebui să cunoască cel puțin planul de dezvoltare a ramurii respective și, pe această bază, să-și elaboreze planul de cercetare propriu. Deci, cei care încă nu cunosc lucrările ce s-au desfășurat pînă acum vor avea posibilitatea de a lua cunoștință și de a contribui la elaborarea programului de dezvoltare economică și mai cu seamă a programului de cercetare științifică menit să soluționeze problemele pe care dorim să le rezolvăm pentru dezvoltarea și modernizarea producției în cincinalul următor, precum și pentru pregătirea producției pe care o vom realiza după 1980.

Am dori — și insist asupra faptului — ca cercetarea să aducă o contribuție mai mare la înfăptuirea programului de dezvoltare a țării noastre. Nu doresc să mă refer acum la nici o ramură, deși eram tentat să fac aceasta, și mai ales voiam să fac multe critici; însă renunț. Sper însă că miniștrii prezenți aici, conducătorii institutelor centrale și Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie vor înțelege că trebuie să ne așezăm și să desfășurăm o muncă mai temeinică, mai bine organizată.

Am creat un număr destul de mare de institute; am creat deja institutele centrale. Am clădit foarte mult și ar fi normal acum ca, după tot ceea ce am făcut pe linia organizării, să pretindem să obținem rezultate mai bune în cercetare. Eu sper că toți oamenii de știință, toți cercetătorii — atît cei din institutele departamentale, cît și cei din învățămînt — vor lucra într-o strînsă unitate, așa cum este și forma organizatorică actuală, pentru a soluționa mai rapid problemele pe care le are fiecare de rezolvat. Sînt încă și în această privință lucruri de îmbunătățit. Nu în suficientă măsură forța de cercetare de care dispunem în învățămîntul superior, îndeosebi, participă la soluționarea marilor probleme de cercetare. C.N.Ș.T.-ul, împreună cu ministerele, cu institutele centrale, trebuie să asigure integrarea activă a tuturor oamenilor din învățămînt în activitatea de cercetare legată de problemele puse în planul de dezvoltare a economiei noastre naționale.

Sînt un șir de probleme care privesc o mai bună legare a învățămîntului cu cercetarea, cît și a cercetării cu învățămîntul, cu producția, pregătirea studenților pentru a răspunde mai bine cerințelor puse de economia noastră. Desigur, nu dezbatem aici problemele învățămîntului, dar chiar pentru cercetare nu putem asigura cadre corespunzătoare din învățămîntul superior dacă nu vom lua măsuri ca, în cei 4—5 ani de învățămînt, studenții să-și însușească nu numai cunoștințele teoretice cele mai moderne, dar și cunoștințele practice corespunzătoare.

Avem încă greutăți în realizarea unor instalații de înaltă tehnicitate. În diferite domenii — mai bine-zis în mai toate domeniile — există o teamă de a ataca problemele complicate, tocmai datorită unei anumite rămîneri în urmă în pregătirea oamenilor în învățămîntul superior. C.N.Ș.T.-ul, ca organism chemat să asigure atît coordonarea și orientarea cercetării în toate domeniile, cît și introducerea rapidă a rezultatelor cercetării în producție, a tehnologiilor moderne, precum și perfecționarea lor, trebuie, de asemenea, să-și ia mai în serios și cu mai multă fermitate rolul și atribuțiile ce-i revin în această privință și să acționeze în concordanță cu sarcinile care i-au fost trasate. Cred că și aici ar trebui să înțelegem că a trecut perioada de organizare și reorganizare, că nu mai putem spune că sîntem la început; trebuie să ne așezăm serios și să punem ordine în acest sector de activitate.

Eu m-aș referi doar la unele probleme prioritare — care însă sînt „prioritare" de vreo cinci ani și nu s-au soluționat. Sînt probleme pe care le cunoașteți cu toții și toate sînt legate de materiile prime și de energie. Oricum, o problemă prioritară care nu se soluționează în cîțiva ani încetează de a mai fi prioritară. Deci, eu rog C.N.Ș.T. și pe toți tovarășii din domeniul științei de a trece la o asemenea formă de activitate care să permită concentrarea forțelor pentru soluționarea rapidă a problemelor ce le avem.

V-am spus că n-am venit pregătit să iau cuvîntul întrucît avem în gînd să facem altădată o dezbatere mai largă — și o vom face. Avem 60 de mii de oameni care lucrează în cercetare, și trebuie să vă spun cinstit că nu avem rezultate pe măsura acestei forțe. Nu putem să nu constatăm că, față de efortul pe care îl face statul nostru, față de forțele de care dispunem în cercetare, rezultatele obținute nu ne pot mulțumi. Eu spun acestea cu totul preliminar, dar vă rog să vă gîndiți ca pînă la o conferință națională a cercetării — care vrem s-o facem în acest an, cel mai tîrziu în septembrie — să analizăm căile de a aduce o îmbunătățire radicală în activitatea de cercetare, pentru a crește aportul ei în soluționarea problemelor privind dezvoltarea țării noastre. Fiecare trebuie să înțeleagă că cercetarea presupune pasiune, dăruire completă, presupune, într-adevăr, gîndire creatoare, imaginație, efort. Nu se poate face cercetare cu hîrtii; nu se poate face cercetare în birou; nu se poate face cercetare în cinci sau șase ore de lucru! Cine vrea să lucreze în cercetare trebuie să înțeleagă că această activitate începe de la ora 8,00 dimineața și se termină a doua zi la 8,00 cînd merge din nou la lucru, pentru că și noaptea trebuie să se gîndească la problemele din cercetare. Așa trebuie să procedeze dacă nu vrea să devină un funcționar care se mărginește să aibă o hîrtie și să o semneze. Deci, trebuie să avem o dezbatere largă și asupra a ceea ce se cere pentru a fi cercetător. În statutul cercetării am înscris unele probleme formale, de ordine, de disciplină. Dar cerințele ce i se pun unui cercetător nu se pot înscrie într-un statut. Se impune deci o dezbatere deschisă, o atitudine critică, fermă, de a nu admite în cercetare decît pe aceia care într-adevăr vor să facă cercetare. Cercetătorul trebuie să aibă pasiune, să fie un creator, să facă totul pentru a contribui la soluționarea problemelor, la avîntul general al științei, al forțelor noastre de producție în toate sectoarele de activitate.

Iată cîteva lucruri, cu totul generale, pe care am vrut să le spun aici.

Îi mulțumesc președintelui Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie, tovarășul Ursu, că a insistat să iau cuvîntul, pentru că mi-a dat prilejul să schițez cîteva gînduri în vederea

pregătirii Conferinței Naționale a Cercetării, pe care o concep ca o conferință de dezbatere temeinică, menită să constituie un moment nou în dezvoltarea viitoare a științei în România.

Cu aceste gînduri, vă urez succes în activitatea dumneavoastră, a tuturor cercetătorilor. Sînt convins că vom avea rezultate mai bune! Mult succes, multă sănătate și fericire! (Aplauze puternice, îndelungate).

Plenara Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie a adresat conducătorului partidului și statului angajamentul ferm că indicațiile deosebit de importante, criticile și îndrumările primite vor călăuzi întreaga lor muncă viitoare.

Tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU i-a fost transmis un angajament unanim, în numele tuturor cercetătorilor, proiectanților și a celorlalți specialiști din activitatea de cercetare științifică și dezvoltare tehnologică.

Înalte distincţii acordate cercetătorilor din industria chimică

În ziua de 3 mai 1974, în prezența tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România, la Palatul Republicii a avut loc solemnitatea decorării, prin Decret Prezidențial, a unui mare număr de muncitori, ingineri, țărani cooperatori, specialiști, cadre de conducere, activiști de partid și de stat, pentru merite deosebite în muncă și pentru contribuția adusă la realizarea obiectivelor stabilite în întrecerea socialistă dintre organizațiile județene de partid, consiliile populare județene, întreprinderi și institute de cercetare și proiectare în anul 1973.

La solemnitate au luat parte tovarășii Emil Bodnăraș, Maxim Berghianu, Elena Ceaușescu, Gheorghe Cioară, Lina Ciobanu, Florian Dănălache, Emil Drăgănescu, Janos Fazekaș, Petre Lupu, Manea Mănescu, Paul Niculescu-Mizil, Gheorghe Pană, Dumitru Popescu, Gheorghe Rădulescu, Leonte Răutu, Gheorghe Stoica, Ilie Verdeț, Ștefan Voitec, Constantin Băbălău, Cornel Burtică, Miron Constantinescu, Mihai Dalea, Mihai Ghere, Magdalena Filipaș, Ion Ioniță, Vasile Patilineț, Ion Pățan, Gheorghe Oprea, viceprim-ministru al guvernului, Constantin Stătescu, secretarul Consiliului de Stat, Ioan Ursu, președintele Consiliului Național pentru Știință și Tehnologie.

Înaltele distincții ale Republicii Socialiste România au fost înmînate de tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU.

Printre cei decorați s-au aflat, ca reprezentanți ai industriei chimice, cadre de conducere și specialiști din cadrul Institutului de cercetări chimice ICECHIM – București, care, după cum este cunoscut, a cîștigat întrecerea socialistă dintre institute de cercetări în anul 1973.

Astfel, Ordinul Muncii clasa I a fost conferit tovarășilor Iuliu Moldovan, director adjunct științific al institutului și Stelian Anastasiu, director adjunct științific.

Ordinul „Meritul Științific" clasa I a fost conferit tovarășilor Hipolit Sanielevici, Justin Herșcovici și Adrian Velniceru, șefi de secție la ICECHIM—București.

Ordinul Muncii clasa a II-a a fost conferit tovarășului Petre Potop, șef de laborator la ICECHIM—București.

Ordinul „Meritul Științific" clasa a II-a a fost conferit tovarășilor Apostol Spiliadis, Felicia Stoenescu, cercetători științifici la ICECHIM—București, și Silvia Bittman, șef de secție în cadrul institutului.

Exprimînd conducerii de partid și de stat, tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, sentimente de profundă gratitudine pentru distincția acordată, pentru interesul manifestat față de dezvoltarea cercetării românești, Iuliu Moldovan, director adjunct științific la ICECHIM—București, a spus:

„Munca de cercetare, deși s-a apreciat în urma întrecerii pe 1973 ca fiind satisfăcătoare, noi, cercetătorii și muncitorii din cadrul ICECHIM, considerăm că activitatea trebuie încă să se îmbunătățească, atît în ceea ce privește stilul de muncă, cît și eficiența cercetării propriu-zise. Socotim că angajamentele luate pentru anul acesta, pentru 1974, reprezintă doar limita inferioară a puterii noastre de rezolvare a problemelor și credem că esența lucrărilor noastre de cercetare trebuie să o constituie eficiența, intrarea în producția industrială a tuturor obiectivelor pe care ni le-am propus. În numele cercetătorilor, exprim angajamentul ferm de a realiza sarcinile ce ne revin, de a soluționa problemele de cercetare la cel mai înalt nivel la indicii tehnico-economici cei mai buni, la o sporită eficacitate".

Rezultatele obținute de cei decorați se înscriu în efortul general al clasei muncitoare, țărănimii și intelectualității, al tuturor oamenilor muncii, fără deosebire de naționalitate, care, sub conducerea înțeleaptă, clarvăzătoare a Partidului Comunist Român, în frunte cu secretarul său general, îndeplinesc cu succes hotărîrile Congresului al X-lea și ale Conferinței Naționale ale partidului, întîmpină cu noi și însemnate victorii cele două mari evenimente ale anului – a XXX-a aniversare a eliberării patriei de sub jugul fascist și Congresul al XI-lea al partidului.

Felicitînd cu căldură pe cei decorați, a luat cuvîntul tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU. Cuvîntarea rostită de secretarul general al partidului a fost subliniată cu vii aplauze.

În continuarea solemnității, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU, ceilalți conducători de partid s-au întreținut într-o atmosferă prietenească cu cei decorați.

Lidia Stănescu, Mărdica Mangu şi Cornelia Frunză

CONSIDERAŢII CU PRIVIRE LA COLORANŢII REACTIVI

Coloranţii reactivi reprezintă un domeniu care a cunoscut, după anul 1935, o mare dezvoltare, datorită proprietăţilor tinctoriale remarcabile, pe care le posedă: strălucirea nuanţelor, uşurinţa aplicării şi rezistenţe deosebite la tratamente umede. Aceste caracteristici îi apropie de coloranţii indantrenici, faţă de care prezintă, însă, unele avantaje economice cum ar fi tehnologia, mai simplă, de obţinere şi preţul de cost mai redus.

Coloranţii reactivi conţin o funcţiune chimică susceptibilă să reacţioneze cu substratul căruia îi sînt destinaţi, prin formarea unei legături covalente între colorant şi substrat, ceea ce explică superioritatea rezistenţelor la tratamente umede.

Problema legării covalente a coloranţilor de macromolecula celulozei a fost abordată pentru prima dată de către C. F. Cross şi E. J. Bevan în anul 1895 [1], autorii reuşind să obţină esteri coloraţi ai celulozei printr-un procedeu complicat, fără importanţă practică. Lucrări mai interesante au apărut după anul 1925, cînd autori ca J. Günther, R. Haller şi A. Heckendorn [2] au reuşit să obţină noi produse colorate, legate chimic cu celuloza, care, de asemenea, nu au dus la utilizări practice, datorită unor condiţii severe de vopsire în medii neapoase.

De mare importanţă s-au dovedit cercetările de la firma Hoechst, începute în anul 1945, asupra grupei vinilsulfonice cercetări care au dus în anul 1952 la apariţia pe scară industrială a primilor coloranţi reactivi pentru lînă, coloranţii Remalan [3].

În anul 1953, lucrările începute la CIBA s-au concretizat în obţinerea coloranţilor de tip Cibalan, coloranţi azoici, ce conţin grupări reactive susceptibile de reacţii chimice cu lîna [3].

Coloranţii reactivi şi-au dobîndit însă o faimă mondială, abia după ce I. D. Rattee şi W. E. Stephen de la I.C.I. au reuşit să vopsească celuloza în fază apoasă, într-un mod simplu. Astfel, primii coloranţi Procion, derivaţi de diclortriazină simetrică, au fost patentaţi în anul 1954 [4, 5]. În anul 1957 a apărut sortimentul Cibacron, al firmei CIBA, coloranţi derivaţi de monoclortriazină, iar concomitent, coloranţii similari de la I.C.I., sortimentul Procion H [3].

În ordine cronologică au continuat să apară în comerţ diverse alte tipuri de coloranţi reactivi, printre care se menţionează coloranţii Remalan şi Remazol, ai firmei Hoechst, cu gruparea caracteristică β-hidroxietilsulfonilică [6], coloranţii Drimaren şi Reacton, ai firmelor Sandoz şi Geigy, tipuri care se caracterizează prin gruparea triclorpirimidinică [7] şi alte sortimente.

În cadrul sortimentelor care s-au afirmat după anul 1960, se pot cita coloranţii reactivi pentru lînă şi nylon. Se menţionează coloranţii premetalizaţi Procilan, coloranţii de dispersie reactivi Procinyl (ambele de la I.C.I.), Lanasolii (CIBA) şi Remazolanii (Hoechst) [8] etc.

Legate de utilizarea tot mai largă a ţesăturilor constînd din amestecuri de fibre, cercetările se îndreaptă astăzi spre lărgirea sortimentului de coloranţi reactivi, cu noi produse aplicabile şi în acest domeniu.

Structura chimică

Structura chimică a coloranţilor reactivi se poate reprezenta schematic [3, 5, 9] în modul următor:

$$S\text{—Col—}P\text{—}X$$

în care:

Col este partea colorantă sau sistemul cromofor;
P — sistem purtător al grupei reactive;
X — grupă (e) labilă (e) deplasabilă (e);
P—X — grupare reactivă sau sistem reactiv;
S — substituent solubilizant — excepţie la coloranţii reactivi de dispersie care nu au grupe solubilizante.

Sistemul cromofor inclus în structura coloranţilor reactivi poate fi: azoic, antrachinonic, ftalocianinic etc.

Ca grupări reactive P—X se menţionează sisteme care posedă o grupă labilă bazică (de exmplu, Cl^- în derivaţi clortriazinici) şi o pot substitui cu un anion celulozic, cheratinic sau poliamidic în reacţii de substituţie nucleofilă sau sisteme (de exemplu, derivaţi vinil-sulfonici) care pot adiţiona un anion specific substratului (materialului de colorat) şi un proton în reacţii de adiţie nucleofilă.

Grupele funcţionale ale fibrei servesc ca agenţi nucleofili, pentru celuloză grupele hidroxil, pentru lînă grupele amino, mercapto şi hidroxil fenolic sau alcoolic, iar pentru fibrele sintetice-poliamidice grupele amino şi amido.

Sistematizarea coloranţilor reactivi

Ca urmare a dezvoltării deosebite a coloranţilor reactivi, în perioada 1955—1970, precum şi a succeselor obţinute datorită proprietăţilor speciale care au

fost revendicate, a apărut în comerț o gamă largă de sortimente care se deosebesc prin constituția chimică a grupei reactive și respectiv, prin domeniul și modul de utilizare.

Deoarece, uneori, diferite firme producătoare au fabricat coloranți similari din punct de vedere constituțional sub denumiri comerciale diferite, ne propunem o sistematizare a principalelor sortimente pe baza constituției chimice a grupării reactive [10, 11] și, respectiv, a domeniului de utilizare (tabela 1).

În ceea ce privește tehnologia de obținere a coloranților reactivi, se poate spune că s-au afirmat pe scară industrială acele sortimente, a căror grupare reactivă a răspuns unor considerente legate de utilizarea lor tehnică.

Referitor la extinderea domeniului de utilizare, se menționează, în primul rînd, fibrele celulozice, după care urmează lîna și fibrele sintetice.

Este interesant de remarcat faptul că cercetările în cadrul coloranților reactivi au fost dirijate în 2 direcții principale, și anume:

— cercetări cu privire la prepararea coloranților reactivi, care au dus la descoperirea unor multiple posibilități de sinteză, în funcție de marea varietate de grupe funcționale reactive;

— cercetări legate de aplicarea coloranților reactivi pentru stabilirea unor procedee tehnice convenabile, precum și a proprietăților coloristice respective.

Cercetările au dus la elucidarea mecanismelor de reacție a coloranților cu substratul, explicînd în mare măsură, caracteristicile și proprietățile acestei clase de coloranți.

Reacția cu substratul și mecanisme de reacție

Caracteristica principală pe care o prezintă un colorant ce posedă un sistem reactiv o constituie capacitatea de combinare cu substratul.

Pentru clarificarea mecanismului de reacție și pentru a lămuri linia dezvoltării cercetării în acest domeniu, au fost luate în discuție o serie de sisteme reactive.

Astăzi nu mai pare surprinzător faptul că unele sisteme reactive se dovedesc a fi corespunzătoare pentru multiple substraturi (celuloză, lînă, fibre sintetice), aceasta explicîndu-se prin mecanismul de reacție, care este comun pentru celuloză și restul fibrelor.

Considerînd ca substrat celuloza, se menționează, că e greu de conceput un sistem care să reacționeze cu grupele —OH ale celulozei și să nu reacționeze cu apa.

Se poate anticipa că, în procesul de fixare a colorantului pe fibră, se petrec simultan două reacții, care, schematic, se pot reprezenta astfel [5]:

$$S—Col—P—X + HO—Cel \rightarrow S—Col—P—O—Cel + HX \quad (I)$$

$$S—Col—P—X + HOH \rightarrow S—Col—P—OH + HX \quad (II)$$

Reacția principală (I) duce la fixare, pe cînd reacția secundară (II) duce la formarea unui hidroxiderivat inactiv (colorant secundar), ce provine din colorantul inițial. Acest colorant secundar trebuie să fie îndepărtat, pentru a conferi fibrei colorate rezistențe înalte la tratamente umede, caracteristice unei legături covalente.

Inițial, nu apare rațiunea pentru care reacția colorantului cu celuloza are loc preferențial. S-a dovedit, însă, practic, că gradul de fixare atinge un procent de 70% față de colorantul prezent în sistem [5, 7].

Pentru explicarea preferinței coloranților reactivi de a se combina cu celuloza, au fost propuse diferite interpretări. Faptul poate fi atribuit afinității colorantului pentru fibra celulozică. În cazul moleculelor fixate substantiv, hidroliza apare puțin probabilă, din considerente sterice. Viteza de absorbție a colorantului de către fibra celulozică este foarte mare, procesul avînd loc instantaneu. Viteza de fixare se poate determina prin viteza de difuzie în fibră, rata de difuzie și cea de fixare fiind direct proporționale [5].

Alți factori care pot favoriza reacția cu celuloza sînt: gradul de disociere mai mare a hidroxidului celulozic decît al apei [12] și asocierea mai redusă a hidroxililor celulozici decît a moleculelor apei [13]. De altfel, și repartiția ionilor de hidroxili între soluția externă și soluția din interiorul fibrei, dacă se consideră echilibrul de membrană după Donnan, duce la o concentrație mai mare de ioni de fibră.

Din punct de vedere practic, este deosebit de important să se poată stabili un factor care să exprime raportul dintre viteza de reacție cu celuloza și viteza de reacție cu apa. Un asemenea factor reprezintă, în fond, gradul de eficacitate sau randamentul coloristic [14].

$$\text{Gradul de eficacitate} = \frac{Kcel}{KH_2O} \cdot \frac{(Cel\ O^-)}{(HO^-)} \cdot \frac{(Col—X)\,f}{(Col—X)\,s} \quad (III)$$

unde:

Kcel este viteza de reacție cu celuloza;

KH_2O = viteza de reacție cu apa;

(Col—X)f = concentrația colorantului în fibră;

(Col—X)s = concentrația colorantului în soluție.

La *p*H-uri situate între 7 și 11, raportul $\frac{(CelO^-)}{(HO^-)} \simeq 30$,

iar $KCel \simeq KH_2O$. În acest caz, relația (III) devine:

$$\text{Grad de eficacitate} = \frac{(Col—X)\,f}{(Col—X)\,s} \cdot 30 \quad (IV)$$

Aplicînd această relație pentru cazul în care epuizarea flotei se situează la 65—70% și ținînd seama de volumul efectiv de vopsire (0,22 l/kg fibră), precum și de un raport de flotă de 1 : 20 rezultă că viteza de reacție cu celuloza este de aproximativ 6000 de ori mai mare decît viteza de hidroliză.

După cum se observă, din reacția (I), grupa labilă este scindată și e prezentă, în general, ca un anion acid.

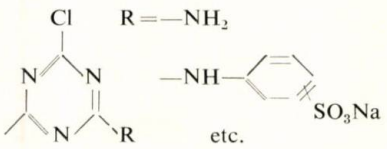
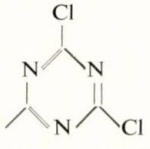
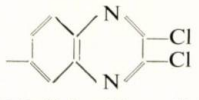
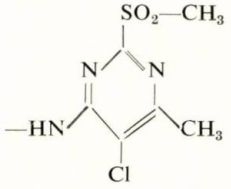
Natura legăturii formate cu celuloza depinde de tipul grupei reactive, unele grupe reactive formînd punți esterice, altele punți eterice [9].

În tabela 2 sînt prezentate tipurile de legături ce se pot forma la vopsirea celulozei cu diferiți coloranți reactivi.

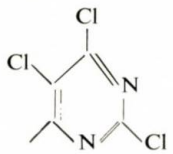
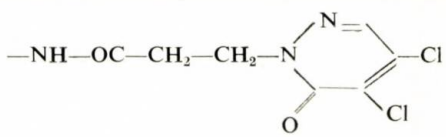
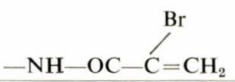
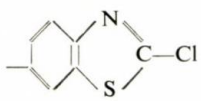
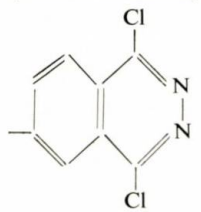
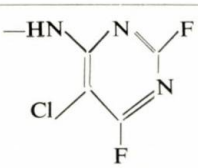
Sistemele reactive cunoscute se pot împărți în două grupe, în funcție de mecanismul de reacție care are loc [15]:

Tabela 1

SISTEMATIZAREA SORTIMENTELOR COMERCIALE DE COLORANȚI REACTIVI PE BAZA SISTEMULUI REACTIV

Nr. crt.	Denumirea comercială	Firma producătoare sau țara	Sistem reactiv	Domeniul de utilizare
1	Procion H	ICI	 (monoclor-s-triazinil)	fibre celulozice
2	Procion Supra	ICI	idem	idem
3	Cibacron	CIBA	idem	idem
4	Cibacronpront	CIBA	idem	idem
5	Xiron H	Wolfen (R.D.G.)	idem	idem
6	Aktiv	U.R.S.S.	idem	idem
7	Ostazin H	R.S.C.	idem	idem
8	Helaktin D	R.P.P.	idem	idem
9	Hyzalon	R.P.B.	idem	idem
10	Reactiv M	R.S.R.	idem	idem
11	Procion Procion M	ICI	 (diclor-s-triazinil)	idem
12	Aktiv CH	U.R.S.S.	idem	idem
13	Remazol	Hoechst	$-SO_2-CH=CH_2$ (vinilsulfonil)	idem
14	Cavalite	Du Pont	idem	idem
15	Remalan R Remalanecht R	Hoechst	idem	Lînă și poliamide
16	Remazol D	Hoechst	$-N(CH_3)-SO_2-CH_2-CH_2-O-SO_3Na$ [ester sulfuric de N-(metil)-N-(betaoxietil-sulfonil)amino]	Fibre celulozice
17	Levafix	Bayer	$-SO_2-NH-CH_2-CH_2-O-SO_3Na$ (ester sulfuric al N-beta-oxietilsulfonamid-)	Fibre celulozice
18	Levafix E	Bayer	 (2,3-diclorchinoxalin)	idem
19	Cavalite	Du Pont	idem	idem
20	Levafix P	Bayer	 (2-metilsulfon-6-metil-5-clor-pirimidinil)	idem

(Continuane la Tabela 1)

Nr. crt.	Denumirea comercială	Firma producătoare sau ţara	Sistemul reactiv	Domeniul de utilizare
21	Drimaren	Sandoz	 (2,5,6-triclor-pirimidinil)	idem
22	Drimalan	Sandoz	idem	lînă
23	Reacton	Geigy	idem	fibre celulozice
24	Reacton S	Geigy	idem	idem
25	Primazin	BASF	—NH—CO—CH=CH_2 (acrilamido) —NH—CO—CH_2—CH_2—Cl (beta-clorpropionilamido)	idem
26	Procilan*	ICI	—NH—CO—CH=CH_2	lînă
27	Primazin P	BASF	 [1-(-propionilamido)-4,5-diclor-6-piridazonil]	fibre celulozice
28	Reacna	ACNA		idem
29	Procinil	ICI	derivaţi epoxidici, clortriazinici etc.	fibre poliamidice
30	Cibalan (brillant) R	CIBA		lînă
31	Lanasol	CIBA		idem
32	Solidazol	Cassella	—NH—OC—CH_2—CH_2—$SO_2C_6H_5$ derivat de (betasulfonil-propionil-amido)	fibre celulozice
33	Reatex	FMC	 (2-clorbenztiazolil)  (1,4-diclorftalazin)	fibre celulozice
34	Elisiane	FMC	idem	idem
35	Basazol	BASF	grupe polifuncţionale, de ex.: 1,3,5-triacril-hexa-hidro-s-triazinil	idem
36	Calcobound	AM. CYANAMID CORP.	—NH—CH_2—OH (metilolamino)	fibre celulozice amestec bumbac şi poliester
37	Drimalan F Verofix	Sandoz Bayer		lînă

* Coloranţii sînt 1:2 metalcomplecşi

Tabela 2

TIPURI DE LEGĂTURI CU CELULOZA PENTRU DIFERITE SISTEME REACTIVE

Punți esterice	Punți eterice
— Sisteme diclor-S-triazinil — Sisteme monoclor-S-triazinil — Sisteme triclorpirimidinil — Sisteme diclorpirimidinil — Sisteme clorbenztiazolil — Sisteme diclorchinoxalin — Sisteme diclorftalazin	— Sisteme de tip vinilsulfonil ex.: esteri beta-hidroxi-etil-sulfonilici ($-SO_2-CH_2-CH_2-X_1$) — Sisteme de tip acrilamido ex.: beta-clorpropionil-amido ($-NH-CO-CH_2-CH_2-Cl$) — Sistem epoxidic — Sisteme beta-halogenetil-sulfonamidice ($-SO_2-NH-CH_2-CH_2-X_2$) X_1 = grupă labilă esterică X_2 = grupa labilă halogen

— în prima grupă se includ reacțiile de substituție nucleofilă în care anionii mobili din diferite sisteme heterociclice sînt înlocuiți de reactanți nucleofili;

— în cea de a doua grupă se includ reacțiile de adiție nucleofilă la sisteme reactive liniare nesaturate.

Grupele funcționale ale fibrei servesc ca agenți nucleofili.

În general, reacțiile coloranților reactivi cu fibrele sînt reacții bimoleculare, în care diferiții factori care intervin (timpul și concentrația bazei, sistemul reactiv, grupa mobilă, temperatura de reacție etc.) determină mecanismul de reacție [15].

În reacțiile de substituție nucleofilă s-au dovedit a fi deosebit de active sistemele heterociclice aromatice cu azot, îndeosebi cele cu mai mulți heteroatomi, posedînd atomi de halogen, ca substituenți.

S-a constatat că, o dată cu creșterea numărului de heteroatomi, este favorizat schimbul nucleofil.

Cel mai reactiv sistem este grupa diclor-s-triazinică, derivată de la clorura de cianuril, substanță cu mare eficacitate ca intermediar pentru sinteză, prin aceea că cei trei atomi de N din nucleul aromatic fac ca cei trei atomi de clor să fie foarte labili și ușor susceptibili la substituție nucleofilă.

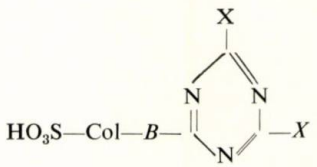
Reacția coloranților dicloritrazinici cu apa și cu celuloza este o reacție bimoleculară, între colorantul reactiv și ionul hidroxil, respectiv grupele hidroxil ionizate ale celulozei; reacția are loc după un mecanism SN.

După S t a m m [15] tendința heterociclului s-triazinei de a participa la substituții nucleofile este așa de pronunțată încît urme de umiditate sînt suficiente pentru a declanșa o reacție de hidroliză a colorantului, care decurge, în continuare, autocatalitic.

Din acest motiv, coloranții diclor-s-triazinici se stabilizează prin adaos de amestecuri-tampon, care, combinîndu-se cu acidul rezultat în urma eventualei hidrolize, asigură mediul neutru.

Datorită marii lor reactivități, acești coloranți reacționează ușor cu celuloza la temperatura camerei; în aceste condiții, unul dintre atomii de clor e înlocuit printr-o grupă funcțională a fibrei, iar al doilea atom de clor reacționează numai la temperatură ridicată.

Dacă se figurează un colorant de tip Procion M de forma:



în care:

Col este sistem cromofor;

B — grupa de legătură;

X — grupa mobilă bazică.

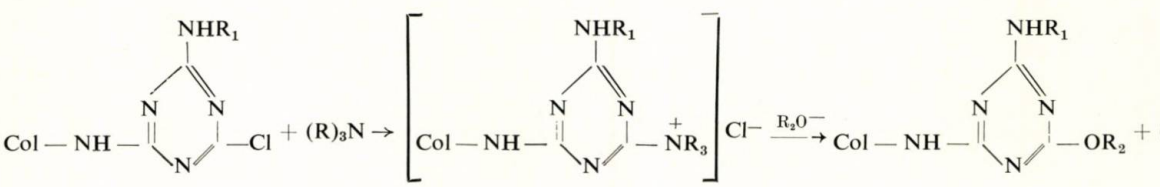
se menționează că, schimbînd substituenții *B* sau *X* atașați la nucleul triazinic, se schimbă reactivitatea, în schimbul nucleofil. Grupele electronoatrăgătoare cresc reactivitatea, iar cele electronodonatoare o micșorează.

Înlocuirea unui atom de clor cu o grupare amino sau arilamino a dus la coloranții de importanță practică, Cibacron și Procion H.

Datorită reactivității scăzute a atomului de clor rămas, acești coloranți se aplică la temperaturi mai ridicate, în condiții analoage acelora cerute de reacția celui de al doilea atom de clor din compușii diclor-s-triazinici.

S-au dovedit a fi de importanță deosebită grupele cuaternare de amoniu [16].

Compusul cu grupa cuaternară de amoniu nu trebuie preparat ca atare. Adăugarea cantităților catalitice de amine terțiare convenabile (N, N-dimetilhidrazină și 1,4-diazo-2:2:2-biciclooctan) duce la mărirea vitezei de reacție între grupa clor-s-triazinil și fibră. De fapt, se formează un produs intermediar (în care atomul de clor inițial este înlocuit de amină), care conține un substituent cuaternar de amoniu prezent prin înlocuirea atomului de clor labil. Produsul intermediar participă în substituții nucleofile cu viteză de reacție mai mare, deoarece restul cuaternar de amoniu este o grupă mai labilă. Astfel are loc procesul:



(V)

în care:

Col este sistem cromofor al colorantului monoclor-s-triazinic;

R_1 — substituent inactiv în colorant;

R_2 — rest celulozic;

R_3 — rest de amină terțiară corespunzătoare.

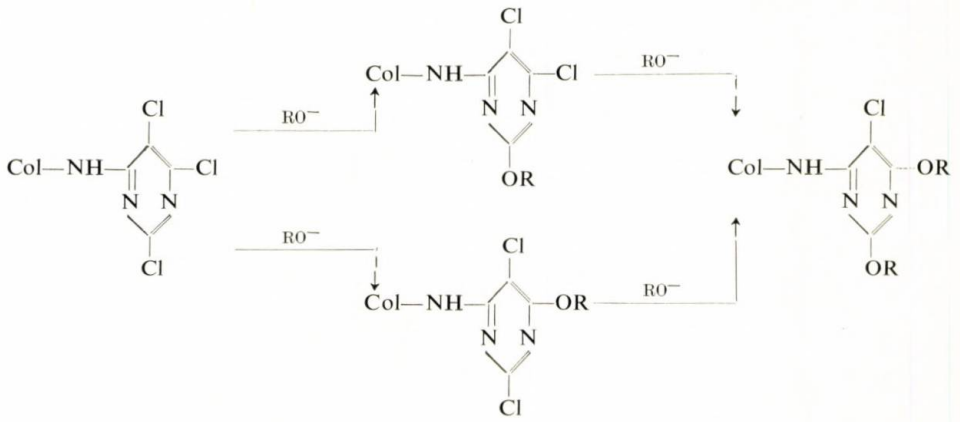
Metoda de fixare a coloranților monoclor-s-triazinici pe celuloză, utilizînd aminele terțiare drept catalizatori, are, însă, importanță tehnică limitată.

La derivații pirimidinici ce nu conțin decît doi atomi de azot în nucleu, reactivitatea este mai scăzută, respectiv atomii de clor sînt ceva mai greu substituibili.

Deoarece reacția cu celuloza este o reacție complexă, H. Ackermann și P. Dussy [7] au stabilit cinetica de reacție în procesul de fixare a unor coloranți reactivi pirimidinici pe celuloză, în urma studiului reacției model dintre coloranții respectivi și alcool etilic (simulînd astfel reacția cu celuloza). Investigînd reactivitatea relativă a atomilor de clor în inelul tetraclorpirimidinic, autorii au găsit că la condensarea cu puntea de legătură a cromoforului, înlocuirea atomului de clor din poziția 4 sau 6 decurge aproape total.

Această substituție preferențială în poziția 4 sau 6 este mai pronunțată în 2,4,6-triclorpirimidină față de 2,4,5,6-tetraclorpirimidină și numai aminele slab bazice reacționează în felul acesta, selectiv.

Substituția următoare a 4-aminotriclor-pirimidinei produce cantități egale de 2 izomeri cu atomii de clor în pozițiile 2,5- și 5,6- conform reacției VI:



(VI)

în care:

Col este sistem cromofor;

R — C_2H_5, respectiv rest celulozic;

Se observă că puntea de legătură cu fibra este posibilă, deoarece este încă prezent un atom de clor reactiv.

Atomul de clor din poziția 5, în general, nu e înlocuit. Coloranții diclorpirimidinici (comparabili cu derivații monoclor-s-triazinici) sînt, în general, mai puțin reactivi decît coloranții triclorpirimidinici, aceștia din urmă comparîndu-se cu produșii diclortriazinici. În consecință, vopsirile derivaților diclorpirimidinici sînt mai rezistente la hidroliza acidă și alcalină.

Tot prin mecanismul substituției nucleofile reacționează cu substratul coloranții cu grupe reactive 2,3-diclorchinoxalinice, 4,5-diclorpiridazonice; 2,4-diclorchinazolinice; 1,4-diclorftalazinice; 2-clorbenztiazolice; 2-clorbenzoxazolice etc.

Introducerea atomilor de S și O în inelul heterociclic duce la creșterea reactivității atomilor de clor în substituția nucleofilă [17], dar costul ridicat al unor astfel de produși a dus la limitarea aplicării lor tehnologice.

Privitor la mecanismul de reacție cu substratul, în cazul coloranților ce conțin sisteme reactive alifatice saturate, precum și sisteme reactive trigonale, reacția are loc tot prin substituție nucleofilă [15].

În această categorie se încadrează sisteme reactive epoxidice (Coloranți Procinil), derivați esterici, ai acizilor β-oxi-etil-sulfonilamino-sulfuric, (coloranți Remazol D), și β-oxietil-sulfonamid-sulfuric (coloranți Levafix), derivați de β-clorpropionilamide (coloranți Primazin) etc.

În cazul derivaților epoxidici, punerea în libertate a tensiunii ciclului de trei atomi, pe parcursul substituției nucleofile, este un factor important pentru mărirea reactivității.

S-a dovedit că inelul etilenoxidic este excepțional de reactiv la agenți nucleofili.

Atacul agenților nucleofili decurge preferențial la carbonul ce poartă mai mulți atomi de H [15].

Analog se comportă și produșii cu inel etileniminic.

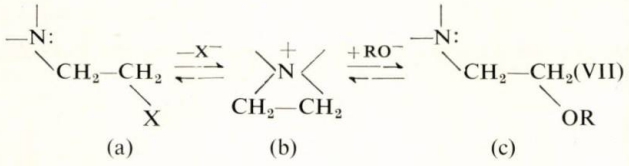
Din aceste motive, aceste grupe reactive au format obiectul multor patente.

Hopff și Lienhard [18] au arătat că sortimentul „Procinil" cu lanț glicidil-eteric reacționează preferențial cu suporturi de fibre sintetice cu caracter bazic, de exemplu nylon.

Introducerea substituenților atrăgători de electroni crește reactivitatea, de exemplu clorul, în epiclorhidrină.

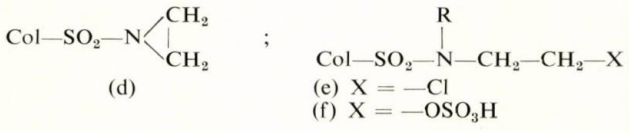
Conform principiului frecvent utilizat în cadrul coloranților reactivi, potrivit căruia funcții nereactive, pe parcursul aplicării, dau grupe reactive, inelul epoxidic nu e utilizat adesea direct, ci sub formă corespunzătoare de clorhidrină care, în condițiile alcaline de aplicare, este convertită la epoxid, printr-o reacție SN intramoleculară ce necesită grupa hidroxil ionizată.

Acest fapt este important, mai ales pentru derivații etileniminici ce conțin grupe bazice labile la atomul de carbon din poziția beta. De asemenea, efectul atomului de azot învecinat este esențial pentru formarea inelului reactiv de trei atomi. Ionul de etilenimoniu ciclic (VII, b) are o reactivitate mărită față de agenții nucleofili [16]:



(a) (b) (c)

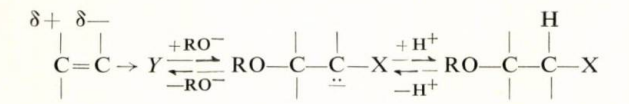
Pe acest principiu, se bazează coloranții reactiv Levafix. În cadrul acestor coloranți, grupa sulfoetilenimidică (d), nefiind stabilă în timp, a fost parțial înlocuită cu grupe reactive de tip β-clor-etilsulfonamidă (e) și β-sulfatoetilsulfonamida (f).



(d) (e) X = —Cl (f) X = —OSO_3H

Reacțiile celulozei cu derivații epoxidici și etilenimi nici sus-menționați sînt substituții nucleofile bimoleculare [15].

În continuare se vor face referiri la mecanismul de reacție pentru a doua grupă de sisteme reactive, în care sînt incluse sistemele liniare nesaturate. Mecanismul de fixare a acestor sisteme cu substratul de colorat este fundamental diferit de tipurile prezentate anterior, și constă din 1, 2-transadiție nucleofilă a unui compus HOR (de exemplu celuloza), la dubla legătură polarizată a sistemului reactiv. Activarea dublei legături are loc datorită prezenței unor substituenți (y) atrăgători de electroni. Adiția este inițiată de un atac nucleofil la capătul pozitiv al dublei legături polarizate, conform reacției (VIII):



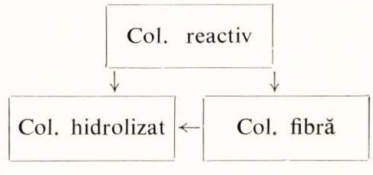
în care:

Y — grupe sulfonil, carbonil, oniu etc. (în general, grupe atrăgătoare de electroni).

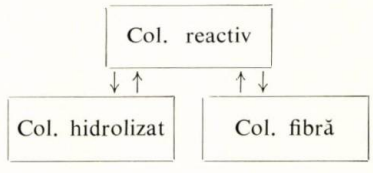
Deosebirea între cele două grupe de sisteme reactive constă în faptul că reacțiile care decurg conform mecanismului de substituție, în condițiile de aplicare sînt practic ireversibile, pe cînd reacțiile, care decurg conform mecanismului de adiție, sînt reversibile.

Luînd în considerație reacția principală de fixare și reacția secundară a colorantului cu mediul de reacție (apa), după S t a m m [15], cele spuse anterior se pot reprezenta schematic astfel:

Mecanism de substituție

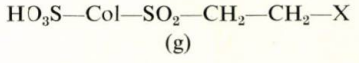


Mecanism de adiție



Se observă faptul că hidroliza legăturii colorant-fibră, în primul caz, duce direct la un colorant hidrolizat, iar în cazul al doilea, colorantul original poate fi recuperat și poate reacționa, în continuare, fie cu fibra, fie cu apa.

Din numărul mare de sisteme reactive care sînt cuprinse în mecanismul de adiție, numai două tipuri, și anume vinilsulfonele (Col. Remazol) și acrilamidele (Col. Primazin) și-au găsit o utilizare comercială mai largă. Aceste două tipuri de coloranți reactivi sînt frecvent comercializați sub formă de esteri ai acidului sulfuric sau, eventual, ai acidului carbonic, grupele sulfonat, respectiv, carboxilat făcînd parte din resturi nereactive (fără duble legături nesaturate). Aceste produse sînt, de fapt, precursori ai coloranților ce conțin duble legături ca sisteme reactive, care reacționează efectiv cu fibra prin mecanismul de adiție. De exemplu, în coloranții Remazol, care sînt, în general, esteri β-hidroxietilsulfonilici ai acidului sulfuric [20], atomii de hidrogen ai grupei α-metilenice sînt activați de grupa sulfonil atrăgătoare de electroni, grupa X esterică fiind foarte mobilă, ușor de eliminat:

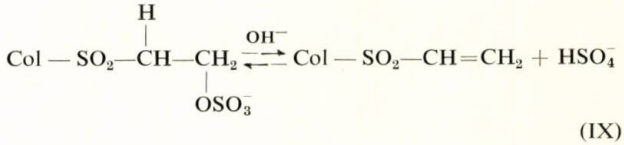


(g)

în care:

X este restul unui acid polibazic; în general, X = — OSO_3H.

În prezența unei baze, are loc ușor 1,2-transeliminarea ionului bisulfat, conform reacției (IX) [15]:

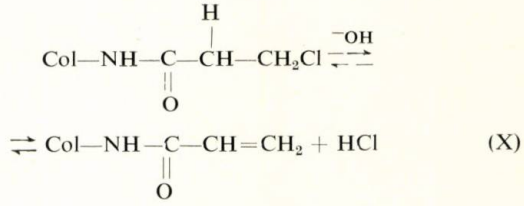


(IX)

În astfel de sisteme există posibilitatea unei substituții nucleofile directe, care se poate petrece ca o reacție competitivă cu eliminarea 1,2-.

La esterii β-hidroxietilsulfonilici ai acidului sulfuric, tendința de eliminare, care are loc sub influența unei baze tari, este decisivă, reacția cu apa sau alcoolii precedînd totdeauna treapta de vinilsulfonă.

Prin analogie, se poate deduce că β-clorpropionilamidele sînt precursori de acrilamide [15]. De exemplu, o bază puternică provoacă eliminarea de HCl și duce la obținerea formei reactive acrilamidice, conform reacției X:



(X)

Uneori, derivații amidici ai acidului acrilic și ai β-clorpropionilamidelor sînt citați în același patent.

În afara grupelor de activare a dublei legături, menționate anterior (sulfonil, ceto, oniu), se mai pot cita atomii de halogen adiționali la grupele α-metilenice. Cu cît e mai mare activarea hidrogenilor α-metilenici, cu atît e mai ușoară eliminarea 1,2- de către o bază.

Dacă grupa vinilsulfonil ($—SO_2—CH=CH_2$) este înlocuită de grupa vinilsulfonamidă ($—NH—SO_2—CH=CH_2$), efectul de activare al grupei sulfonil este redus, avînd drept consecinţă, însă, formarea unei legături mai puternice colorant-fibră [15].

Avînd în vedere numărul mare de sisteme reactive susceptibile de reacţie chimică cu fibrele naturale şi sintetice, sisteme care mai formează şi azi obiect de investigaţii, explicarea mecanismelor de reacţie posibile constituie, în continuare, subiect de studii interesante şi necesare, totodată, pentru elucidarea caracteristicilor coloristice ale acestei clase de coloranţi.

Răspunzînd necesităţilor pe plan mondial şi intern, această clasă de coloranţi a constituit o preocupare şi în cercetarea românească.

Luînd în consideraţie baza existentă de materii prime şi intermediare, precum şi posibilitatea de fabricare a clorurii de cianuril, în R.S.R., lucrările de cercetare s-au valorificat prin proiectarea, construirea şi intrarea în funcţiune, în anul 1973, a unei secţii universale de coloranţi triazinici, la uzina COLOROM-CODLEA, secţie capabilă să producă un sortiment variat de coloranţi de acest tip pentru satisfacerea necesităţilor prezente şi de perspectivă.

Concluzii

1. Se realizează o sistematizare a principalelor sortimente comerciale de coloranţi reactivi, alegînd drept criterii de clasificare sistemul reactiv.

2. Se discută mecanismul proceselor de fixare, realizîndu-se corelaţii între structura grupei reactive suport şi condiţiile de vopsire.

Se analizează comparativ reactivitatea diferitelor sisteme.

Bibliografie

1. Cross, C. F., Bevan, E. J., Researches on Cellulose, **1**, 1895, p. 34.
2. Lev, I. G., A.P. 1567731; CIBA, DRP 560035 (1930); DRP 583398 (1932).
3. * * * Ullmanns Encyklopädie der Tech. Chemie, ed. 1963, **14**, p. 615
4. * * * I.C.I., DBP 1019025, 1062367, 1955.
5. Vickerstaff, T., J.S.D.C. **73**, nr. 6, 1957, p. 237.
6. Bohnert, E., J.S.D.C. **7**, 1959, p. 581.
7. Ackermann, H., Dussy, P., Melliand Textilber. **42**, nr. 10, 1961, p. 1 167.
8. Venkataramann, K., The Chemistry of Synt. Dyes, ed. 1970, **3**, p. 23—29.
9. Venkataramann, K., The Chemistry of Synt. Dyes, ed. **4**, 1971, p. 33, 49, 67, 88.
10. Siegel, E., Chemie der Reactivfarbstoffe, Supplim. zu Chimia, 1968, martie, p. 100.
11. * * * Ullmanns Encyklopädie der Tech. Chemie Ergänzungsband, ed. 1970, p. 217.
12. Ratee, I. D., Endeavour **20**, 1961, p. 154.
13. Wegmann, J., Melliand Textilberichte **39**, 1958, p. 1 008.
14. Vickerstaff, T., Neuere Entwicklungen und Zukunftsaussicten, Ungarische Textil-technisch Konferenz, Budapest, iunie 1964.
15. Stamm, O. A., J.S.D.C. **80**, nr. 8, 1964, p. 416.
16. Dawson, T. L., J.S.D.C. **80**, nr. 3, 1964, p. 134.
17. Sauer, J., Huisgen, R., Angew. Chemie **72**, 1960, p. 294.
18. Hopff, H., Lienhard, P., Helv. Chim. Acta, **45**, 1962, p. 1 741.
19. Streitwieser, Chem. Rev. **56**, 1956, p. 571.
20. Reuben, Hall, Am. Dyestuff Rep. **51**, 1962, p. 811; Jordison, F., Lockwood, R., J.S.D.C. **80**, nr. 4, 1964, p. 202.
21. Keaton, J., Preston, D., J.S.D.C. **80**, nr. 6, 1964, p. 312.
22. Le. Thierryd' Ennequin, L., Teintex nr. 12, 1965, p. 823.
23. Zollinger, H., Angew. Chemie, **73**, nr. 4, 1961, p. 125.
24. Shore, J., J.S.D.C. **84**, nr. 8, 1968, p. 413; nr. 11, p. 545.
25. Kleb, K. G., Siegel, E., Susse, K., Angew. Chem. ed. **3**, nr. 6, 1964, p. 408.
26. * * * Colour Index London, ed. III (1971) **3**—**4**, col. reactivi.
27. * * * Colour Index Praga, ed. 1970, Col. reactivi, p. 425, 437, 453.

A patra Conferinţă republicană de chimie fizică generală şi aplicată. Bucureşti 2—5 septembrie 1974

Ministerul Educaţiei şi Învăţămîntului — Centrul de chimie fizică — organizează între 2 şi 5 septembrie 1974 la Bucureşti, cea de-a patra Conferinţă republicană de chimie fizică generală şi aplicată.

Conferinţa se va desfăşura pe secţii:

1. Chimie cuantică; teoria legăturii chimice; structura moleculară; reactivitatea.

2. Stări de agregare; fenomene de transport; coloizi; cinetica chimică; fotochimie şi radiochimie.

3. Chemosorbţie; cataliza omogenă şi eterogenă; reacţii catalitice.

4. Termodinamică chimică; termochimie; termodinamică statică; termodinamica proceselor metalurgice; termodinamica proceselor ireversibile.

5. Electrochimie; soluţii de electroliţi, lichide ionice (săruri topite); procese de electrod; electrometalurgie; coroziune şi protecţia contra coroziunii.

6. Inginerie chimică; transferul de masă şi căldură; efectul fenomenelor de suprafaţă; cinetica proceselor unitare; modelarea, optimizarea şi automatizarea proceselor în industria chimică.

7. Analiză fizico-chimică; automatizarea analizei şi controlului fizico-chimic.

Informaţii suplimentare se pot obţine pe adresa Centrului de chimie fizică din strada Galaţi 31, Bucureşti, 9.

Pentru telegrame: CHIMFIZ Bucureşti.

Telefon: 12.74.61

R. Cîmpeanu

Considerații privind influența carbonatului de calciu în procesul de fabricație al carburii de calciu

Fabricarea pe plan mondial a carburii de calciu (carbidul) a devenit clasică prin procedeul în cuptoare electrice cu arc și rezistență de capacități diferite, folosindu-se ca materii prime varul și cărbunele, conform reacției endoterme:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO - 108\,000 \text{ calorii.}$$

În situația în care varul utilizat în fabricație conține calcar, în cuptorul electric are loc descompunerea termică a calcarului, ceea ce provoacă un consum suplimentar de energie electrică. Pe baza căldurii moleculare de formare a carburii de calciu, teoretic, rezultă următorul consum de energie electrică:

$$\frac{108\,000}{64} \times 100 = 1\,690\,000 \text{ kcalorii adică}$$

1965 kWh/tona de CaC_2.

Practica industrială înregistrează însă alte consumuri specifice de energie electrică pentru tona de carbid produs.

Iată cîteva exemple:

S.U.A. se înregistrează cu un consum de 3 200 kWh/t

Anglia se înregistrează cu un consum de 3 200 kWh/t

R.F.G. se înregistrează cu un consum de 2 950 kWh/t

iar la noi în țară consumul specific de energie electrică pe tona de carbid înregistrează valori medii anuale între 3 030 și 3 190 kWh/t (la o calitate a CaC_2 de 260 l/kg).

Întrucît nu se pot realiza condiții ideale de fabricație într-un proces industrial studiul de față se va orienta nu după consumul teoretic, ci comparativ cu industria similară din țările cele mai dezvoltate, pentru cercetarea și găsirea soluțiilor cele mai bune.

La Combinatul chimic-Tîrnăveni (baza producției de carbid din țara noastră), materiile prime utilizate la fabricarea carbidului prezintă inconveniente care influențează direct rezultatele funcționale și, mai ales, economice ale producției de carbid.

Unul din aceste inconveniente este și conținutul prea ridicat al $CaCO_3$ în varul alimentat la cuptoare, care, pe lîngă influențe defavorabile în funcționare duce la un consum specific ridicat de energie electrică.

Cunoscute fiind situațiile defavorabile, nu numai la noi în țară, dar și pe plan mondial, în legătură cu penuria de energie electrică, este deosebit de important să se acționeze pe toate liniile pentru diminuarea la maximum a acestor pierderi. Literatura de specialitate, precum și preocupările pe plan mondial arată cu precizie că prezența calcarului în varul alimentat la cuptoarele electrice intră în categoria deranjamentelor funcționale, consecința directă fiind consumul suplimentar de energie electrică prin disocierea termică a $CaCO_3$ în cuptorul electric, conform reacțiilor endoterme:

$$CaCO_3 \rightarrow CO_2 + CaO - 42\,500 \text{ calorii.}$$

Reacțiile continuă în cuptorul electric prin transformarea CO_2 în CO datorită existenței carbonului în șarjă, adică:

$$CO_2 + C = 2CO - 41\,530 \text{ calorii.}$$

Practica mondială arată că aportul suplimentar caloric pentru aceste transformări atinge valori echivalente între 2,48 kWh/kg CO_2 pînă la 7,8 kWh/kg CO_2 rezultat din reacție.

Dacă la 44 g CO_2 se consumă 42,5 kcal, la 1 kg CO_2 va rezulta 965 kcal, la care trebuie adăugat și consumul de energie calorică pentru transformarea CO_2 în CO, respectiv 943 kcal/kg CO_2.

Totalul consumului de energie calorică suplimentară de 1908 kcal/kg CO_2 rezultat, respectiv 2,21 kWh/kg CO_2, este în funcție de proporția calcarului în varul alimentat la cuptor.

Considerînd un consum specific de var pe tona de carbid produs de 1080 kg, cu un conținut mediu de 25% $CaCO_3$, rezultă:

$$1080 \times 0{,}25 = 270 \text{ kg } CaCO_3/\text{t } CaC_2 \text{ rezultat} - \frac{270 \times 44}{100} = 118{,}8 \text{ kg } CO_2.$$

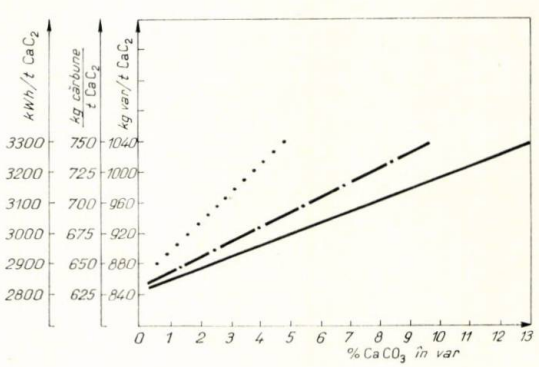


Fig. 1. Variația consumurilor specifice în funcție de conținutul de $CaCO_3$ în varul alimentat la cuptoarele de carbid.

Tabela 1

DETERMINĂRI TERMOANALITICE DE $CaCO_3$ NATURAL DE DIFERITE PROVENIENȚE

Nr. crt.	PROBA	Greutate pierdută la calcinare (—g) mg	% $CaCO_3$	Căldura consumată Qp (Δ TA) Cal.	Căld. teoret. cu 0,44 mg CO_2 Qt cal.	Cant. SiO_2 %	MgO	SO_4^{2-}
1	TURDA	245,5	97,55	241,56	239,9	0,56	0,4	urme
2	JIBOU	252,5	97,10	248,16	247	2,26	0,4	urme
3	AUGUSTIN	222,5	97,62	222,75	217,5	0,72	0,4	Al_2O_3 1,1
4	LETEA	235,5	96,0	238,26	230,5	2,7	0,4	urme
5	RACOS	281,5	98,37	339,9	275,08	0,2	0,8	Al_2O_3 1,0

Dacă pentru fiecare kg de CO_2 rezultat în urma disocierii termice a $CaCO_3$ pînă în faza finală de transformare, a rezultat un consum suplimentar de 2,21 kWh, se ajunge la 262,5 kWh/t de CaC_2. Media înregistrată pe anul 1973 la cuptoarele de carbid, de la Combinatul chimic Tîrnăveni, la consumul specific de var utilizat este de 995 kg var/t de CaC_2, iar analiza medie de calitate a varului utilizat, fiind cu un conținut de $CaCO_3$ în proporție de 19,8%, nu este surprinzător consumul ridicat de energie electrică realizat.

Traducerea acestor situații în metoda clasică de calcul este următoarea:

$$995 \text{ kg var/t } CaC_2 \times 20\% = 199 \text{ kg } CaCO_3\text{/t } CaC_2.$$

$$\frac{199 \times 44}{100} = 87{,}56 \text{ kg } CO_2\text{/t de } CaC_2$$

$$87{,}56 \times 2{,}21 \text{ kWh/kg} \cdot CO_2 = 193{,}5 \text{ kWh/t de } CaC_2.$$

Avîndu-se în vedere însă și faptul că prezența calcarului în varul alimentat la cuptoare are influență directă și asupra celorlalte consumuri specifice, calitatea varului devine din figura 1 o problemă deosebit de importantă. Diagrama alăturată prezintă aceste influențe ale $CaCO_3$ din var și consumurile specifice de var, cărbune și energie electrică.

Poate că tocmai din aceste considerente literatura de specialitate se referă la un var supraars în fabricație de carbid, ca o condiție tehnologică ce se impune. Însăși practica țărilor avansate pe plan mondial, care înregistrează cele mai mici consumuri specifice de energie electrică la fabricarea carbidului, dovedește că s-au avut în vedere și considerentele amintite.

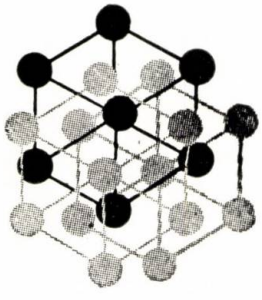
Dacă se scade din consumul specific de energie electrică de 3 080,4 kWh/t, realizat în medie pe anul 1973 cei 193,5 kWh/t care reprezintă efectul nefavorabil al $CaCO_3$ din varul utilizat în aceeași perioadă, rezultă un consum specific de energie electrică de 2 887 kWh/t de CaC_2 ceea ce ar situa țara noastră pe primele locuri din lume, din acest punct de vedere.

Întrucît se dispune de rezerve importante de calcar de bună calitate, după cum se poate vedea din tabela 1, privind determinările termoanalitice ale $CaCO_3$ de proveniențe diferite este necesar să se impună furnizorilor de var să-și ia măsurile corespunzătoare pentru a se ajunge ca varul livrat la fabrica de carbid să nu depășească conținutul 5% $CaCO_3$.

Bineînțeles că această soluționare ar duce și la îmbunătățiri în tehnologia de fabricație a carbidului și, fără îndoială, la îmbunătățirea carbidului produs.

Bibliografie

1. Kuzneţov, Fabricarea carburii de calciu, Editura tehnico-științifică de stat, Moscova-Leningrad, 1950, p. 21—38, p. 175—190.
2. Ullmanns — Editura Urbens și Schwartzenberg München-Berlin, **4**, 1953, p. 837.
3. Iordan, Hristea, Carbidul, Editura tehnică, 1971, p. 6—35.



F. Bunuș

Determinarea speciilor complexe ale U(IV) în prezența ionului Cl^- ca ligand și a funcțiilor termodinamice care intervin, prin metoda schimbului ionic

Studiul echilibrelor de formare a complecșilor au ca scop determinarea atît a naturii speciilor complexe, cît și a valorii constantelor de stabilitate. De aici, se trag apoi concluzii cu privire la natura legăturii chimice.

Într-o soluție în care există un ion metalic M și un ligand L hidratați, poate avea loc o reducere a ambelor pături de hidratare, formîndu-se, în final, o nouă componentă din M și L separate de moleculele de apă, reținute în sfera interioară. Astfel, se formează un complex exterior (o moleculă de apă între M și L). De asemenea dacă interacțiunea este directă, are loc formarea unui complex în sfera interioară. Deci, de la o solvatare liberă a ionilor cu interacțiune electrostatică de distanță mare, se ajunge la specii definite MOH_2L (sfera exterioară) și ML (sfera interioară). De aici, apare domeniul tranziției continue, pînă la formarea speciilor definite.

S-a insistat puțin, în partea introductivă, asupra procesului, ținînd seama că asocierea simplă electrostatică de perechi de ioni este favorabilă proceselor de schimb izotopic pe schimbători de ioni, ducînd la o fracționare mai accentuată, a izotopilor, în cazul elementelor ușoare, dar evidentă și la uraniu [1, 2, 3].

Pe de altă parte, cele menționate mai sus prezintă importanță atît pentru chimia analitică, cît și pentru tehnologia uraniului.

Datele de literatură privind speciile U (IV) cu Cl^-, ca și valorile constantelor de stabilitate, sînt destul de reduse, datorită ușurinței cu care U (IV) formează în soluție specii polinucleare, care, apoi, hidrolizează și se oxidează ușor, rezultînd, în final, specii polimerizate.

Lucrările citate în literatură sînt efectuate prin alte metode, la tării ionice și medii ionice diferite (pentru aceeași tărie ionică, dar în medii ionice diferite, rezultatele nu sînt aceleași) nu au dus întotdeauna la rezultate concordante. Din datele de literatură pot fi menționate următoarele: Ahrland și Larson [4] au efectuat un studiu potențiometric, Dayt și colaboratorii [5] au folosit metoda extracției cu solvenți, Kraus și Nelson [6] au tras concluzii din studiul hidrolizei U^{4+}, precum și o lucrare de RMN în care rezultatele obținute diferă apreciabil de cele anterioare [7].

În vederea stabilirii atît a speciilor complexe formate, cît și a constantelor de stabilitate, studiul de față folosește metoda schimbului ionic.

Schimbătorul de ioni folosit este o rășină cationică puternic acidă de tip Dowex 50 × 8.

Deoarece studiul bazat pe schimb ionic permite obținerea rezultatelor din funcțiile de distribuție, este necesară definirea coeficientului de distribuție.

$$\varphi = \frac{C_R}{C} = \frac{v}{m}\left(\frac{C'}{C} - \delta\right), \quad (1)$$

unde C_R și C se referă la concentrația uraniului la echilibru în rășină și faza apoasă, iar C' la concentrație inițială în soluție. δ este factorul de umflare al rășinii, care se determină clasic [8], iar v și m sînt volumul soluției (ml) și respectiv, greutatea rășinii (g).

Cînd speciile cationice existente în soluție sînt absorbite pe rășina în forma H, deplasînd H^+, atunci φ din ecuația (1) va include distribuția speciilor complexe (pozitive) notate cu l_0, în lipsa ligandului, iar în prezența lui, cu l_1, l_2, ... l_n:

$$UCl_n^{(4-n)+} + 4-n\,(H^+)_R \rightleftharpoons (UCl_n^{4-n})_R^+ + (4-n)\,H^+ \quad (2)$$

Pentru l_n se scrie relația:

$$l_n = K_n\left[(H^+)_R/(H^+)\right]^{4-n} = \left[UCl_n^{4-n}\right]_R^+/\left[UCl_n^{4-n}\right]^+ \quad (3)$$

Constanta de stabilitate se definește:

$$\beta_n = \left[UCl_n^{4-n}\right]/\left[U^{4+}\left[Cl^-\right]^n\right. \quad (4)$$

Cu datele de mai sus se deduce ușor noua relație a lui φ

$$\varphi = \frac{l_0 + l_1\beta_1\,[Cl^-] + l_2\beta_2\,[Cl^-]^2 + \ldots}{1 + \beta_1\,[Cl^-] + \beta_2\,[Cl^-]^2 + \ldots} \quad (5)$$

Se presupune întotdeauna că încărcarea rășinii este redusă, astfel că tăria ionică (μ) în faza rășină este constantă, iar pentru soluție se va menține constantă. În această alternativă, produsul coeficienților de activitate K_n = constant.

În practică, ecuația (5) poate suferi unele simplificări în cazul complecșilor slabi, cînd s-a observat pentru alte elemente [9, 10, 11] că absorbția speciilor pozitive scade cu creșterea lui n.

În alternativa că numai U^{4+} este absorbit, ecuația (5) devine:

$$1/\varphi = 1/l_0 + \beta_1/l_0\,[Cl^-] + \beta_2/l_0\,[Cl^-]^2 + \ldots \quad (6)$$

Măsurătorile efectuate în lucrarea de față au demonstrat valabilitatea ecuației (6), în cazul speciilor complexe ale U(IV) cu Cl^-.

Mediul ionic folosit în acest studiu este $HClO_4$ + + HCl la tăria ionică $\mu = 4M$. Valoarea mare a tăriei ionice a permis investigarea unui domeniu larg de concentrație a ligandului evitînd totodată și formarea speciilor polimerizate.

O altă metodă folosită la determinarea lui β_n se bazează pe tratarea matematică a lui F r o n a c u s [12], care, însă, nu a dat rezultate în cazul U^{4+}. O a treia variantă care permite calculul lui β_1, β_2, ... pornește tot de la ecuația (6), notînd cu

$$\varphi_1 = \left(\frac{l_0}{\varphi} - 1\right) = \beta_1 + \beta_2 [Cl^-] + \ldots$$

O reprezentare grafică a lui φ_1 funcție de Cl^- permite obținerea constantelor de stabilitate.

Această ultimă variantă duce la rezultate concordante cu acelea obținute prin ecuația (6).

Partea experimentală

Reactivi

În decursul determinărilor s-au folosit reactivi p.a. Concentrația acizilor percloric și clorhidric a fost de respectiv 70 și 37%.

Azotatul de uranil hexahidratat avea puritatea nucleară.

Schimbătorul de ioni folosit DOWEX 50-X 8, 100—200 mesh, după tratamentul succesiv în formele Na și H este adus la forma finală H, spălat bine și uscat la 45°C, timp de trei zile și păstrat în fiole ermetic închise.

Măsurători de distribuție

Lucrările experimentale s-au efectuat în sticluțe de 20 ml ermetic închise, în care s-au introdus 10 ml soluție apoasă la $\mu = 4M$, concentrație U(IV) fiind $1,5 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-4}M$ (uraniu) și 0,2 g rășină. Raportul este v/m = 50 ml/g; acesta, însă, la concentrații mari ale ligandului s-a micșorat (mărind m) din cauza variațiilor mici ale lui φ cu concentrația Cl^-. Întreg sistemul este termostatat la temperatura prestabilită și este supus agitării timp de 8—12 ore, timp suficient pentru atingerea echilibrului.

Prepararea uraniului tetravalent

În scopul preparării unei soluții de U(IV) pură, s-a pornit de la $UO_2(NO_3)_2 6H_2O$, care s-a calcinat la UO_3, apoi s-a dizolvat în HCl concentrat, reevaporat etc., pentru eliminarea completă a NO_3^-. În final, soluția clorhidrică 1 M HCL se trece de cîteva ori peste reductor Jones cu atenție, pentru evitarea formării U(III) și a speciilor polimerizate. În continuare, soluția se diluează la 0,3—0,5 M HCl, se trece pe o coloniță ($\varnothing$ = 1 cm, H = 6 cm) cu Dowex 50-X 8, 100—200 mesh, forma H, cînd U^{4+} este puternic reținut. Ionii UO_2^{++} (neredus) ca și Z_n^{++} pot fi eluați ușor cu o soluție clorhidrică 0,5—0,8 M HCl. Coloana se spală bine, iar U^{4+} se eluează cu $HClO_4$ 3,3 M. Primele porțiuni perclorice se aruncă.

Se obține astfel, o soluție perclorică de $U(ClO_4)_4$ pură, cu circa 1—2 mg/ml uraniu. Aceasta este soluția stoc preparată și folosită în aceeași zi, pentru a se evita oxidarea.

La sfîrșitul experiențelor s-a verificat și gradul de oxidare al U^{4+}, însă determinările au indicat după un timp de 24 ore o oxidare de 3%.

Metode de analiză

Uraniul din soluția stoc s-a determinat după metodele volumetrice descrise în literatură (permanganat sau vanadat) [13].

C′ și C s-au determinat fotocolorimetric (FEK—M) sau spectrofotocolorimetric (UNICAM SP 500—2), după o variantă a metodei de complexare cu arsenazo III, pusă la punct în laborator. Metoda constă în eliminarea $HClO_4$, prin evaporare la sec, reluare cu HCl, asigurîndu-se oxidarea totală a U(IV) la U(VI). Se folosește soluție tampon (acetat) și arsenazo III care formează complexul colorat al UO_2^{++}.

Aciditățile s-au determinat volumetric, iar Cl^-, după V o l h a r d [13]. Datorită concentrației mici de U de $10^{-4}M$ și a concentrației mari a ligandului, complexul format $UCl_n^{(4-n)+}$, fiind slab, o cantitate foarte mică de Cl^- este legată de uraniu.

În vederea obținerii unei tării ionice constante $\mu = 4$, s-a procedat astfel: s-a luat o cantitate de soluție uraniu cu conținut și aciditate cunoscute ($HClO_4$). Se introduce apoi $HClO_4$ + HCl calculat, urmat de o eventuală corecție pînă la atingerea volumului de 10 ml.

Rezultate și discuții

Măsurătorile experimentale efectuate pentru temperatura de 16°C au dus la o reprezentare grafică pentru $\varphi^{-1} = \varphi(Cl^-)$ la o funcție de forma $\varphi^{-1} = 1,57 \cdot 10^{-3} + 2,57 \cdot 10^{-3}$ [Cl], din care rezultă o valoare a lui $\beta_1 = 1,7$ și $\beta_2 = 0$. Calculînd funcția φ_1 și reprezentînd-o ca dependentă de $[Cl^-]$, se stabilește ecuația de forma $\varphi_1 = 1,67$, fapt ce confirmă concordanța valorii lui $\beta_1 = 1,67$ cu cea determinată anterior. De asemenea există concordanță pentru β_2 care și aici este zero.

În toate celelalte măsurători efectuate la temperaturile de 25, 31, 41, 48 și 56°C funcția φ^{-1} descrie o parabolă de ecuație:

$$\varphi^{-1} = 1/l_0 + \beta_1/l_0 [Cl^-] + \beta_2/l_0 [Cl^-]^2.$$

Acest fapt confirmă existența a două specii complexe, și anume: UCl^{3+} și UCl_2^{2+}, pentru care corespund două constante de stabilitate β_1 și β_2. Excepția de la 16°C provine, foarte probabil, fie dintr-o comportare anormală, fie din valorile mici ale lui β_2, cînd fluctuațiile statistice sînt mari.

Aceeași comportare apare și în cazul funcției φ_1 care, la 16°C, este de forma $\varphi_1 = \beta_1$, iar la celelalte temperaturi, au forma unei drepte de ecuație $\varphi_1 = \beta_1 + \beta_2 [Cl^-]$.

Rezultatele obținute pentru constantele de stabilitate prin ambele metode sînt redate în tabela 1.

Aplicarea metodei lui F r o n a e u s [12] nu a dat rezultate, așa cum, de altfel, era de așteptat, deoarece imprecizia determinării lui l_0, φ_1° și f_0 duce la erori mari în stabilirea lui β_1, β_2...

Tabela 1

Temperatura,	Metoda φ^{-1}		Metoda φ_1	
°C	β_1 $1mol^{-1}$	β_2 1^2mol^{-2}	β_1 $1mol^{-1}$	β_2 1^2mol^{-2}
16	1,70	0,00	1,67	0
25	1,10	0,10	1,00	0,06
31	1,00	0,50	0,90	~0,5
41	0,60	0,23	0,60	0,2
48	0,50	0,11	0,50	0,11
56	0,41	0,14	0,40	0,20

Metodele aplicate în tabela 1 dau rezultate concordante, însă, din punct de vedere practic, numai valorile lui β_1 pot fi luate în considerare cantitativ. Valorile lui β_2 sînt prea mici pentru a avea o semnificaţie practică. Se ştie că, în general, valorile constantelor de stabilitate sub 0,2 nu sînt semnificative, în acest domeniu fluctuaţiile sînt mari.

Datele din tabela 1 rezultă din tratarea unor diagrame, care, la rîndul lor, şi ele sînt obţinute aplicînd teoria celor mai mici patrate, ţinînd seama de fluctuaţiile mari care apar mai ales la valori mici ale Cl^-. Figura 1 este un astfel de exemplu pentru temperatura de 25°C.

Datele din tabela 1 indică o dependenţă a lui β_1 de temperatură. În cazul lui β_2, nu apare o astfel de comportare, din cauza valorilor mici şi a fluctuaţiilor mari.

Aplicarea relaţiei lui van't Hoff integrate permite calculul lui ΔH_0, presupunînd că valoarea este constantă în intervalul de temperatură studiat. Astfel:

$$\log \frac{(\beta_1)_2}{(\beta_1)_1} = -\frac{\Delta H_0}{4{,}576}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

sau reprezentînd grafic $\log \beta_1 = f(1/T)$, în figura 2 se calculează imediat $\Delta H_0 = -6{,}9$ kcal/mol. Variaţia entropiei ΔS se calculează la 25°C, după relaţia cunoscută: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln \beta_1$ iar $\Delta S_{25°C} = -21$ e.u.

Ca şi în cazul lucrării anterioare [8], valoarea lui l_1' calculată din β_1 şi φ_1^0 duce la valori foarte mici, confirmîndu-se astfel valabilitatea ecuaţiei (6), cum, de fapt, s-a arătat şi în figura 1.

Valorile lui β_1 pentru specia UCl^{3+}, obţinute în tabela 1, la 16—31°C sînt comparabile cu cele date în literatură unde s-au folosit alte metode de lucru şi care sînt cuprinse între 1,2—2. 1 mol^{-1} [4, 5, 6].

Fluctuaţiile mari ale valorilor lui β_2 sînt inerente sistemului studiat, ţinînd seama că ionii de U^{4+} sînt uşor absorbiţi pe răşină, iar speciile complexe sînt slabe.

Cu ajutorul notaţiilor din ecuaţia (4), se poate scrie constanta de echilibru a reacţiei de complexare:

$$K_n = [UCl_{n+1}^{4-(n+1)+}]/[UCl_n^{(4-n)+}]\ [Cl^-]$$

pentru treapta *n*.

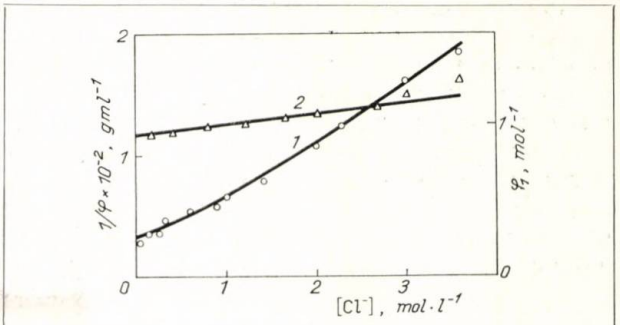


Fig. 1. Dependenţa funcţiilor $1/\varphi$ şi φ_1 de concentraţia ligandului.

În cazul UCl^{3+} şi UCl_2^{2+}, $K_1/K_2 = \beta_2$ (stabiliţi în lucrare).

Aproximînd o valoare medie $\beta_2 = 0{,}28$, luată între 25—31°C, unde s-au obţinut cele mai multe rezultate la temperaturile cele mai uzuale, se obţine pentru $K_1/K_2 = 1{,}00/0{,}28 \simeq 3{,}6$.

Cu ajutorul acestei valori şi aplicînd modelul statistic al lui Bjerrum [14], s-ar putea trage concluzia că ionul Cl^- formează specii de perechi de ioni cu U^{4+} în sfera exterioară.

În cazul unor valori mai mici ale lui β_2, K_1/K_2 este mai mare, folosind procedeul lui Mannig [15], aplicat în alte situaţii, ar duce la concluzia existenţei atît a sferei exterioare, cît şi celei interioare, cu predominanţa primei.

Valorile obţinute pentru funcţiile termodinamice permit unele observaţii ce prezintă interes în ceea ce priveşte natura legăturii chimice în specia complexă. Pentru aceasta, rezultatele din lucrare se compară cu unele date obţinute pentru alte elemente, discutate de Ahrland şi Nancollas [16, 17]. Pornind de la clasificarea liganzilor coordinaţi în jurul acceptorilor numiţi „tari" tip *a*, cînd intervin legături cu caracter pur electrostatic, sau „slabi" tip *b*, cînd intervine covalenţa, ei fac o serie de consideraţiuni teoretice confirmate de măsurătorile experimentale. Astfel, acceptorii tari (*a*) formează complecşi cu atît mai puternici cu cît ligandul este mai mic (aceeaşi sarcină). Mărirea sarcinii şi scăderea razei acceptorului acţionează în acelaşi sens. Pentru acceptorii de tip *b* se obţin complecşi, chiar şi cu liganzi fără sarcină.

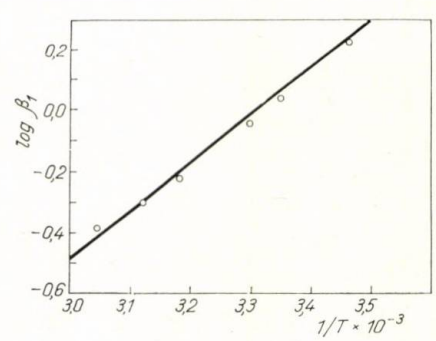


Fig. 2. Dependenţa lui $\log \beta_1$ de $1/T$.

În cazul acceptorilor „slabi" tip *b*, legătura devine puternic covalentă, cînd liganzii sînt foarte slabi (în general, slabă atracție electrostatică) și deci, nu sînt coordinați de acceptorii tari (*a*). Liganzii tari sînt (cei reținuți electrostatic) coordinați de toți acceptorii.

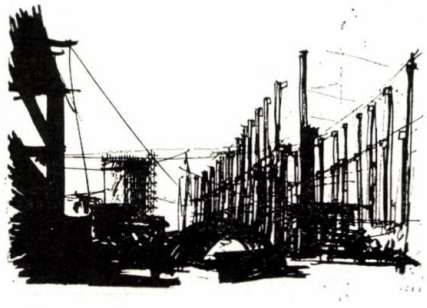
Cei doi termeni care formează energia liberă la complexare, entalpia și entropia, sînt, în mod diferit, afectați de natura legăturii. Formarea complexului, în soluție apoasă, presupune substituirea apei din sfera interioară a acceptorului de către ligand. Reacția, deci, constă în formarea noilor legături și în ruperea altora vechi ca acceptor-apă, ligand-apă. Efectele se reflectă în variațiile lui ΔH și ΔS. În cazul fluorurilor complexe (tip *a*), rolul predominant pentru β_1 îl joacă ΔS_1 cînd se obțin valori în jurul lui 25 la 35 u.e., pentru un ΔH_1 între — 0,4 la 2 kcal/mol (tăria ionică $\mu = 0$). Pentru $\mu = 0{,}5$, ΔS este ceva mai mic. Sursa de cîștig de entropie este, desigur, datorată eliberării moleculelor de apă din jurul acceptorului și ligandului (ordonare a moleculelor).

În cazul clorurilor, formarea complecșilor se datorește entropiei numai pentru acceptori tari, adică cei care nu formează legături covalente (Cr^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}), cînd $\Delta H = 4$ la 6 kcal/mol, iar $\Delta S = 16$ la 19 u.e. Rolul entalpiei este mai pronunțat. Odată cu micșorarea tăriei acceptorilor, ΔH intervine mai pronunțat la formarea complexului (Hg^{2+}, Tl^{3+}, Pd^{2+}), devenind negativ (—5 la —8 kcal/mol), iar $\Delta S \cong 10$ u.e. Trebuie subliniat că cîștigul net de entropie, în cazul clorurilor, este mult mai mic decît la fluoruri. Atît timp cît legătura ligand-acceptor este predominant electrostatică, ΔH este slab pozitivă și scade brusc cu scăderea caracterului „tare" al acceptorului, intervenind esențial caracterul covalent (eliberare de căldură). Tendința amintită continuă la bromuri și ioduri, ΔS_1 continuă să scadă (scăderea interacțiunii ligand-solvent), iar ΔH să devină negativă, pe măsură ce legătura devine covalentă (scăderea tăriei ligandului și acceptorului). Se poate, deci, enunța că, odată cu scăderea lui ΔH, caracterul covalent crește.

În cazul valorilor din această lucrare pentru U(IV), datele de literatură lipsind, se va încerca o transpunere a U(IV) în cadrul celor discutate. Aici, se va ține seama, însă, și de valoarea mare a tăriei ionice, căci se știe că ΔS trece printr-un minim în jurul lui $\mu = 0{,}5 — 1{,}0$ (un minim în coeficienții de activitate). Pentru specia UCl^{3+}, valoarea negativă a lui ΔH_1 este consumată, în parte, de valoarea negativă a lui ΔS_1. Apare, așadar, caracterul parțial de covalență. Continuînd discuția pe scara liganzilor halogenați, se ajunge la complecșii cu pseudohalogenul CN^-, unde se ating valori mari pentru ΔH și ΔS, de respectiv, — 86 și — 118. În concluzie, CN^- este un ligand *b* foarte „slab" coordinat covalent. Specia complexă discutată în lucrare poate fi plasată înaintea acestui tip din urmă.

Bibliografie

1. Hiroshi, Tomiyasu, Hiroshi Fukutomi and Hidetake Kakihana JINC, **30**, 1968, p. 2 501.
2. Kakihana, H. J. Chem. Phys. **60**, 1963, p. 6.
3. Shimokava Junichi and Fumiaki Kobayashi. Isotopenpraxis, **5—6**, 1970, p. 170.
4. Ahrland S. and Larson, R. Acta Chem. Scand. **8**, 1954, p. 137.
5. Day Jr. R. A., Wilhite R. N. and Hamilton F. D., JACS, **77**, 1955, p. 3 180.
6. Kraus K. A. and Nelson F., JACS, **72**, 1950, p. 3901.
7. Vdovenko V. M., Romanov, G. A. and Shtscherbakov V. A., Radiokhimia, **5**, 1963, p. 664.
8. Grenthe I. and Noren B., Acta Chem. Scand. **14**, 1960, p. 2 216.
9. Carleson B. G. F. and Irving H., J. Chem. Soc. 1954, p. 4 390.
10. Irving H. M. N. H. and Khopkar P. K., JINC, **26**, 1964, p. 1 561.
11. Short, F. L. and Morris, D. F. C. JINC, **18**, 1961, p. 192.
12. Fronaeus S., Acta Chem. Scand. **5**, 1951, p. 859.
13. Vogel, A. I., Quantitative Inorganic Analysis, Longmans, London, 1961.
14. Bjerrum, J., Metal Ammine formation in aq. soln., Hasse, Copenhagen 1941.
15. P. G. Manning, Canad. J. Chem. **43**, 1965, p. 2 911.
16. Ahrland, S. Helv. Chim. Acta **50**, 1967, p. 306.
17. Nancollas G. H., Coordin. Chem. Rev. **5**, 1970, p. 379.



Angela Lupu şi Lydia-Maria Vaicum

Comportarea unor tenside cationice faţă de microorganismele din instalaţiile de epurare biologică

În ultimele decenii, din materii prime naturale, dar mai ales sintetice, s-au obţinut produse cu multiple utilizări, a căror fabricaţie a impulsionat dezvoltarea diferitelor ramuri industriale. Printre acestea un loc important îl ocupă tensidele, clasă din care fac parte aminele grase şi naftenice polietoxilate.

Cercetările realizate privind sinteza, proprietăţile fizico-chimice şi de utilizare ale tensidelor găsesc justificare, datorită multiplelor aplicaţii practice ale acestora, printre care, substanţele cationice pe bază de amine grase şi naftenice polietoxilate sînt folosite în cele mai diferite domenii: industria textilă, chimică, de extracţie a ţiţeiului, de prelucrare a produselor petroliere, miniere, construcţii de maşini etc. [1, 2, 3].

Fabricarea la scară industrială a aminelor polietoxilate se bazează pe materii prime ieftine, acizi graşi, respectiv acizi naftenici, în instalaţii relativ simple, cu posibilităţi de automatizare completă. Tehnologiile de fabricare a diferiţilor produşi de polietoxilare nu ridică probleme tehnice deosebite [4].

La noi în ţară există posibilitatea fabricării tensidelor cationice polietoxilate, avînd asigurată baza de materii prime pentru care se preconizează astfel o valorificare superioară, datorită interesului economic pe care-l prezintă aceşti produşi [5].

Fabricarea şi utilizarea pe scară largă a produşilor menţionaţi ridică, pe de altă parte, probleme din ce în ce mai acute în legătură cu protecţia mediului ambiant, în principal a apelor. De asemenea, este cunoscut faptul că, de cele mai multe ori, produsele de sinteză faţă de cele naturale rezistă mai mult proceselor de degradare biologică din rîuri sau din instalaţiile industriale de epurare, dar mai ales ele pot fi toxice pentru organismele acvatice. Din aceste considerente, pentru produşii de larg consum, cum sînt tensidele, biodegradabilitatea reprezintă o condiţie esenţială impusă de necesitatea protecţiei apelor, proprietate care trebuie luată în considerare chiar în faza de elaborare a tehnologiilor de fabricaţie. În acest sens, au fost abordate studii referitoare la biodegradabilitatea tensidelor pe bază de amine grase şi naftenice polietoxilate şi a unor intermediari de fabricaţie.

Biodegradabilitatea substanţelor este definită, în sensul restrîns al domeniului protecţiei mediului, drept calitatea substanţelor de a permite atacul microorganismelor comune, existente în apă, aer şi sol, astfel încît, datorită reacţiilor biochimice intervenite, moleculele să-şi piardă din proprietăţile nocive pentru mediul înconjurător, ajungînd să fie parţial sau total consumate ca substanţă nutritivă pentru microorganismele respective. Această calitate are o deosebită importanţă în cazul în care apele uzate, conţinînd diferite substanţe organice de sinteză sînt prelucrate în instalaţii de epurare biologică. În acest caz, substanţele respective trebuie să fie degradate de către microorganismele din instalaţie şi anume, de către microorganismele nămolului activ (în cazul instalaţiilor cu nămol activ) sau ale peliculei biologice (în cazul biofiltrelor).

Una dintre metodele rapide determinare a biodegradabilităţii substanţelor se realizează prin studiul respiraţiei microorganismelor care formează nămolul activ, în prezenţa soluţiilor de diferite concentraţii ale substanţei de testat. Această metodă are la bază faptul că respiraţia microorganismelor (consumul de oxigen) implică reacţii de oxido-reducere de aceleaşi tipuri cu cele întîlnite în cazul oxidării substanţelor organice, astfel încît consumul de oxigen poate fi o măsură a biodegradabilităţii substanţelor. Astfel, dacă consumul de oxigen al microorganismelor în prezenţa substanţelor testate este mai mic decît al martorului, indică toxicitatea acestora, pe cînd consumul crescut de oxigen faţă de martor demonstrează biodegradabilitatea substanţei studiate. În acelaşi timp, urmărirea consumului de oxigen poate da indicaţii şi asupra toxicităţii substanţelor, manifestată prin inhibarea respiraţiei.

În acest sens, au fost cercetate două grupe de tenside cationice polietoxilate: amine grase polietoxilate şi amine naftenice polietoxilate. În scopul comparării efectelor asupra respiraţiei produse de schimbările intervenite în structura moleculelor în procesul sintezei, s-au efectuat determinări în prezenţa nitrililor, aminelor, precum şi a produselor respective de polietoxilare.

Metoda de lucru

Respiraţia microorganismelor a fost urmărită în aparatul Warburg, respirometru ce funcţionează în condiţii de volum constant. Aparatul este construit din mai multe unităţi respirometrice, fiecare unitate fiind formată dintr-un vas de reacţie în care se introduce suspensia de microorganisme şi soluţia care conţine substanţa de studiat şi un micromanometru care înregistrează denivelările de presiune, ca urmare a consumului de oxigen din spaţiul de aer închis, în procesul respiraţiei; pentru a exista denivelări,

este necesar ca bioxidul de carbon rezultat din reacțiile de biooxidare să fie reținut. Aceasta se realizează prin absorbția lui în soluții de KOH, care se introduce într-un recipient mic, existent în spațiul de respirație. Paralel, se efectuează în absolut aceleași condiții și proba-martor în care respirația microorganismelor nu se face în prezența soluțiilor testate, ci în apă distilată (respirație endogenă) sau în soluții de peptonă (respirație stimulată). În acest din urmă caz, în proba de cercetat se va introduce, de asemenea peptonă, pe lîngă substanța organică în studiu.

Într-un set de experimentări se folosește un termobarometru, trei unități respirometrice martor și cel puțin trei unități respirometrice cu soluții de diferite concentrații ale substanțelor de cercetat.

Condițiile de experimentare sînt menționate în continuare:

— volumul de apă distilată din flaconul termobarometrului = 2,2 ml;

— volumul componentelor reactante din flaconul unităților experimentale = 2,2 ml, format din; 0,2 ml KOH 3N; 0,97 ml suspensie nămol activ; 0,98 ml apă uzată; 0,05 ml soluție peptonă (în cazul determinării respirației stimulate) în cazul respirației endogene se introduc 0,05 ml apă distilată.

În unitățile martor apa uzată este înlocuită cu același volum de apă distilată:

temperatura de lucru 30 ± 0,1°C;

agitare 60 turații/minut;

timpul de experimentare 24 ore sau mai puțin, în cazul respirației intense.

Consumul de oxigen provocat de respirația microorganismelor, ca și de posibila metabolizare a impurităților din apă se înregistrează orar (detalii în legătură cu modul de experimentare și calculare a rezultatelor sînt date în literatura de specialitate [6]). Oxigenul consumat (media unităților respirometrice) se poate exprima în diferite moduri; în lucrare s-a folosit redarea în mg O_2/g masă bacteriană uscată. Înscriindu-se într-un sistem de coordonate cantitatea de oxigen consumată la diferite perioade ale experimentării se obțin curbe de felul indicat în figurile 1—4. Din curbele obținute se pot trage concluzii interesante asupra cineticii respirației.

În scopul precizării influenței structurii chimice a substanțelor asupra proprietăților de biodegradabilitate se determină: — viteza medie de respirație:

$$V = \frac{\Sigma \text{ mg } O_2 \text{ consumat}}{\Sigma \text{ ore}} \text{ [mg } O_2\text{/h]}$$ notîndu-se cu:

V_m — viteza medie de respirație a martorului corespunzător setului de determinări;

V_x — viteza medie de respirație în prezența substanței testate;

— Indice de respirație:

$$I_R = \frac{V_x}{V_m} \cdot 100 \text{ [\%]}$$

Se pot întîlni trei cazuri:

1. $V_x < V_m$ — indică inhibarea procesului de respirație, deci toxicitatea substanței;
2. $V_x > V_m$ — indică biodegradabilitatea substanței testate, la concentrația de lucru;
3. $V_x = V_m$ — indică faptul că substanța nu este degradată, dar nici inhibată la concentrația respectivă (este indiferentă).

Rezultate și discuții

În cele ce urmează, se prezintă rezultatele determinărilor experimentale privind toxicitatea, respectiv, biodegradabilitatea nitrililor grași cu 12 atomi de carbon în moleculă, a aminelor și diaminelor grase, respectiv a aminelor naftenice fracțiunea C_{11}—C_{14}, precum și a unor tenside pe bază de dodecilamină polietoxilată și amine naftenice polietoxilate cu diferite grade de etoxilate.

Concentrațiile soluțiilor folosite în experimentări au fost:

— pentru nitrili alifatici : 10,25,50,100,mg/l;

— pentru amine alifatice: 10 mg/l;

— pentru diamine: 10,25 mg/l;

— pentru dodecilamina polietoxilată cu grade de etoxilare cuprinse între 3,85—20,5: 10 mg/l și 100 mg/l;

— pentru aminele naftenice fracțiunea C_{11}—C_{14} (ciclo-alifatice): 10 mg/l și 100 mg/l;

— pentru aminele naftenice polietoxilate cu grade de etoxilare 6, respectiv 10,8: 10 mg/l și 100 mg/l.

Derivați alifatici

Respirația microorganismelor în prezența dodecilnitrilului, din care se obțin dodecilamina și apoi tensidele polietoxilate, este indicată în figurile 1 și 2, respectiv tabela 1.

Tabela 1

RESPIRAȚIA MICROORGANISMELOR NĂMOLULUI ACTIV ÎN PREZENȚA DODECILNITRILULUI, LA DIFERITE CONCENTRAȚII

	Martor cu peptonă	Dodecilnitril la concentrațiile:			
		10 mg/l	25 mg/l	50 mg/l	100 mg/l U.M.
Consum total de oxigen	9 900	10 360	6 094	6 049	4951 mg/g
Viteza V medie de respirație	63	66	38,8	41,6	31,7 mg/h.g
I_R Indice de respirație		105	61,6	66	50%

Din analiza rezultatelor se constată:

— dodecilnitrilul, la concentrația de 10 mg/l este relativ biodegradabil, deoarece depășește puțin viteza de respirație a martorului;

— la concentrații de 25 și 50 mg/l dodecilnitrilul se poate considera a fi suportat de către microorganisme, după o prealabilă perioadă de adaptare a acestora, care durează 5—6 ore;

— la concentrații mai mari, 100 mg/l, nitrilul este însă inhibitor al procesului de respirație a microorganismelor.

Respirația microorganismelor în prezența dodecilaminei, (fig. 2 și tabela 2) duce la următoarele rezultate:

Tabela 2

RESPIRAȚIA MICROORGANISMELOR NĂMOLULUI ACTIV ÎN PREZENȚA DODECILAMINEI, N,N DODECILPROPILENDIAMINEI ȘI DODECILAMINEI POLIETOXILATĂ

	Martor	Dodecilamină	N,N-dodecilpropilendiamină		Dodecilamină polietoxilată cu gradele de etoxilare			U.M.
		la 10 mg/l	la 10 mg/l	la 25 mg/l	3,85 la 10 mg/l	17 la 10 mg/l	20,5 la 10 mg/l	
Consum total de oxigen	9 900	7 825	6 480	5 264	4 736	4 437	5 111	mg/g
Viteza medie de respirație V	63	50,16	41,5	33,7	79	74	53	mg/h.g
Indice de respirație I_r		80	66	55	113	107	85,5	%

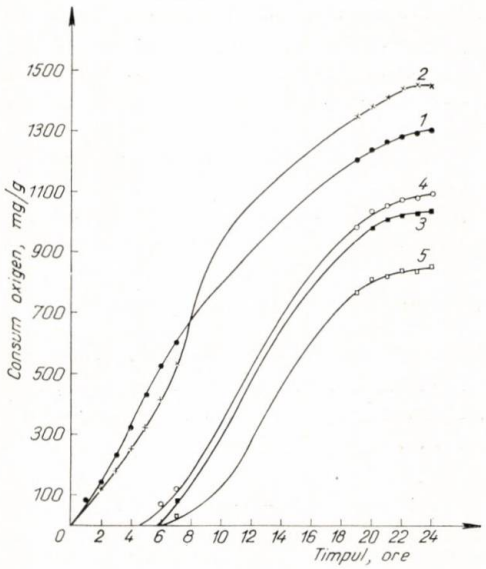


Fig. 1. Dinamica consumului de oxigen al microorganismelor nămolului activ, în prezența diferitelor concentrații de dodecilnitril.

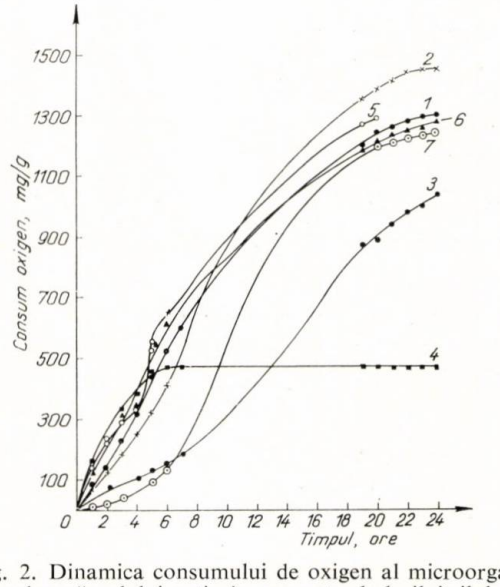


Fig. 2. Dinamica consumului de oxigen al microorganismelor nămolului activ în prezența dodecilnitrilului, dodecilaminei, derivaților polietoxilați ai dodecilaminei și N, N dodecilpropilendiaminei.

— la concentrația de 10 mg/l, amina alifatică stimulează mai puțin respirația microorganismelor decît nitrilul corespunzător; deși consumul de oxigen al microorganismelor în prezența acestor substanțe este mai scăzut decît al martorului, diferența nu depășește 15—20%, situîndu-se, practic, în limita erorilor experimentale pentru sisteme biologice (fig. 2);

— diamina alifatică (N, N dodecilpropilen diamina) la aceeași concentrație de 10 mg/l prezintă însă un efect inhibant care se accentuează o dată cu creșterea concentrației.

După cum s-a arătat în partea introductivă, nitrilii și aminele sînt faze intermediare în procesul de sinteză a tensidelor pe bază de amine polietoxilate, acestea din urmă putînd avea diferite grade de etoxilare. Analiza rezultatelor experimentale privind respirația microorganismelor în prezența acestor substanțe redate în tabela 2 și figura 2 arată următoarele:

— la concentrația de 10 mg/l toate polietoxilatele alifatice studiate (grad de etoxilare 3,85; 17; 20,5) sînt netoxice față de microorganismele nămolului activ, primele două produse stimulînd respirația și putînd fi astfel considerate ca prezentînd o oarecare biodegradabilitate; lipsa de toxicitate menționată se manifestă chiar la concentrații crescute de 100 mg/l.

Comparînd diferitele funcții grefate pe catena de 12 atomi de carbon în molecula compușilor organici

Tabela 3

RESPIRAȚIA MICROORGANISMELOR NĂMOLULUI ACTIV ÎN PREZENȚA AMINELOR NAFTENICE $C_{11}-C_{14}$ ȘI POLIETOXILATELE LOR

	Amină naftenică $C_{11}-C_{14}$ la		Amină naftenică $C_{11}-C_{14}$ polietoxilată cu 6,1 moli O.E. la	Amină naftenică polietoxilată cu 10,8 moli O.E. la
	10 mg/l	100 mg/l	10 mg/l	10 mg/l
Consum total de oxigen	4 486	0	3 835	4 768 mg/g
Viteza medie de respirație V	62,9	0	63,8	79,5 mg/h.g
Indice de respirație I_R	92,6	0	92	114,3%

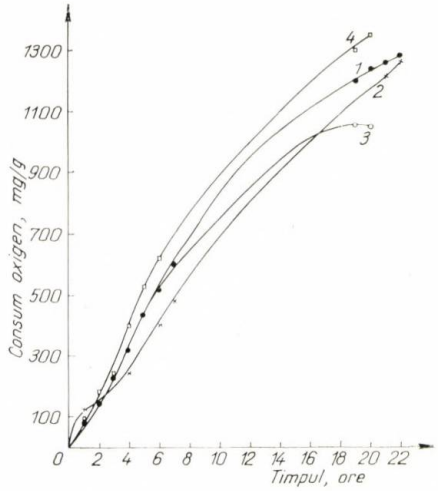


Fig. 3. Dinamica consumului de oxigen al microorganismelor în prezența aminelor naftenice fracțiunea C_{11} — C_{14} și polietoxilatele lor, la concentrația de 10 mg/l.

studiați, se poate constata (fig. 2) că, la aceeași concentrație (10 mg/l), cel mai mic consum de oxigen l-au prezentat microorganismele, în prezența aminei și, mai ales, a diaminei. Aceasta duce la concluzia că în grupul de substanțe studiate gruparea amino imprimă un caracter de toxicitate. La concentrații crescute, acest caracter devine mai pregnant. Polietoxilarea aminelor alifatice determină anularea caracterului de toxicitate; mai mult încă, în funcție de gradul de etoxilare, produsele devin relativ biodegradabile.

Derivați cicloalifatici (naftenici)

Experimentările de respirație a microorganismelor în prezența acestor derivați au fost efectuate cu aminele și polietoxilatele corespunzătoare, fracțiunea C_{11}—C_{14} (tabela 3, fig. 3).

Respirația microorganismelor în prezența a două concentrații de amină naftenică arată că 10 mg/l din această substanță nu au influență asupra consumului de oxigen, dar la 100 mg/l amina cicloalifatică studiată este foarte toxică, fiind un inhibant total al proceselor vitale.

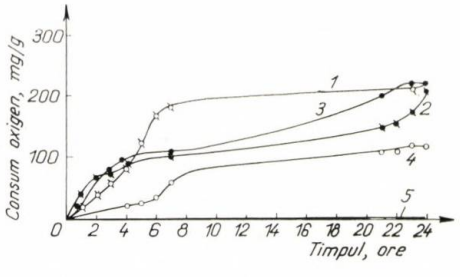


Fig. 4. Dinamica consumului de oxigen al microorganismelor nămolului activ nestimulat în prezența unor tenside cationice polietoxilate, la concentrația de 100 mg/l.

Polietoxilarea aminelor cicloalifatice (naftenice) anihilează, practic, în cea mai mare măsură caracterul toxic; la 10 mg/l tensida polietoxilată cu 10,8 moli oxid de etilenă devine în oarecare măsură biodegradabilă, iar la 100 mg/l (fig. 3, 4), deși are consumul de oxigen al microorganismelor mai mic decît martorul se dovedește a fi mai puțin toxică decît amina corespunzătoare (curbele *1*, *4*, *5*. fig. 4). De asemenea, în acest caz se constată că polietoxilarea aminei cicloalifatice îmbunătățește raportul dintre tensidele cationice și microorganisme.

Concluzii

Cercetarea comportării unor derivați alifatici și cicloalifatici (naftenici) în procesele de epurare biologică naturală sau artificială concretizată prin experimentări de respirație a microorganismelor, a fost efectuată în scopul orientării producției în sensul sintetizării unor substanțe cu proprietăți și calități tehnologice bune și care, în același timp, să nu pericliteze viața microorganismelor acvatice.

În acest scop, au fost studiate două grupe de tenside cationice polietoxilate (inclusiv intermediarii de fabricație, nitrilii și aminele corespunzătoare hidrocarburilor alifatice și cicloalifatice cu 12 atomi de carbon în moleculă).

Din experimentările respirometrice au rezultat:

— stimularea, respectiv inhibarea, respirației microorganismelor în prezența derivaților studiați depinde de concentrația lor în apă;

— la concentrații scăzute de 10 mg/l nitrilul alifatic stimulează respirația microorganismelor; la celelalte concentrații se observă o inhibare a respirației, datorită, în primul rînd, necesității unei perioade de adaptare de 5—6 ore;

— aminele și diaminele alifatice, ca și cele naftenice, sînt toxice mai puternice pentru microorganisme, la concentrații ce depășesc 10 mg/l;

— polietoxilarea aminelor alifatice și cicloalifatice cu 12 atomi de carbon în moleculă reduce considerabil caracterul de toxicitate; stimularea respirației microorganismelor este funcția de gradul de etoxilare, gradele mai mici de etoxilare ducînd la substanțe cu oarecare biodegradabilitate.

Din punct de vedere al protecției apelor și a instalațiilor de epurare biologică, se poate considera că nitrilii alifatici, la concentrații mai mici de 100 mg/l, nu deranjează capacitatea de epurare a nămolului activ și deci, pot fi evacuați în influentul stațiilor de epurare biologică.

Aminele s-au dovedit a fi inhibitori mai puternici ai respirației microorganismelor, ceea ce impune folosirea acestor produse în circuite închise, fără deversarea lor în influentul stațiilor de epurare sau găsirea unor soluții tehnice de reținere locală a acestora.

Polietoxilatele aminelor alifatice și cicloalifatice cu grade de etoxilare mai mici de 17, respectiv 11, de asemenea, nu periclitează activitatea microorganismelor din stațiile de epurare biologică, la concentrații sub 100 mg/l.

Aceste concluzii cu importanță practică deosebită pot constitui indicații prețioase referitoare la efectele

grupelor cian, amino şi aminopolietoxilată asupra proprietăţilor substanţelor de a fi biodegradabile, asimilabile sau toxice pentru microorganismele din staţiile de epurare biologică naturală sau artificială.

Astfel:

— grupa cian determină o oarecare toxicitate a substanţei ce o conţine, respectiv a dodecilnitrilului;
— grupa amino grefată pe o catenă alifatică face ca toxicitatea substanţei respective să crească, efect evidenţiat mai ales în cazul în care ea este grefată în moleculă cu radical ciclic, aşa cum sînt aminele naftenice;
— polietoxilarea grupelor amino determină scăderea toxicităţii substanţelor, rezultatul fiind pus în evidenţă prin creşterea vitezei de respiraţie a microorganismelor în prezenţa tensidelor pe bază de amine grase polietoxilate cu grad de etoxilare < 17, dar şi a celor naftenice cu grad de etoxilare < 11.

Acest studiu recomandă, şi din punct de vedere al lipsei de toxicitate, utilizarea tensidelor pe bază de amine grase şi naftenice polietoxilate.

Bibliografie

1. Kraus, H., Tenside, **6**, 1969, p. 68.
2. Müller, H., Krempl, E., Tenside, **5**, 1968, p. 11.
3. Drimus, I., Adamache I., Inhibitori de coroziune, Ed. Tehnică Buc. 1969.
4. Pasternak, T., Chemik, **24**, 1971, p. 53.
5. Drimus, I. şi Angela Lupu, Rev. Chim., Buc., **4**, 1972, p. 213.
6. Lydia-Maria Vaicum, Biodegradabilitatea detergenţilor, Ed. Acad. 1970.

▲ ▲ ▲

✧ ✧ ✧ Cronică ✧ ✧ ✧

Tîrgul internaţional tehnic-Poznan, 9—18 iunie 1974

Anul acesta se va desfăşura la Poznan, R.P. Polonă, cea de-a 43-a ediţie a Tîrgului internaţional tehnic.

Suprafaţa globală a tîrgului, în acest an, va atinge aproximativ 144 000 m² (din care 94 000 m² pentru spaţii acoperite şi 50 000 — în aer liber). În raport cu anul trecut, terenurile expoziţiei au sporit cu 6 000 m²; au fost înglobate şi terenurile anexe Expoziţiei, prevăzute în planurile viitoare de amenajare pentru manifestări economice. Suprafaţa expoziţională va fi mărită cu un nou pavilion cu două nivele, construit de o firmă elveţiană.

În vederea unei mai ample prezentări a mărfurilor şi a unei exploatări maxime a suprafeţelor, tîrgul s-a divizat în două ediţii anuale. Astfel, maşinile şi instalaţiile pentru industria uşoară, industria alimentară, silvicultură şi agricultură au fost grupate începînd din anul 1973 la Tîrgul de toamnă, TAKON. Produsele şi serviciile sectorului construcţii industriale şi specializate vor figura în programul acestei expoziţii. Paleta de produse se va completa cu materiale de construcţii, care, în anul trecut, aparţineau Expoziţiei TAKON. Producătorii polonezi vor fi amplasaţi pe o suprafaţă de 58 000 m². Sectoarele expoziţiei de produse ale industriei grele şi constructoare de maşini vor ocupa o suprafaţă de circa 43 000 m². Suprafeţele destinate expozanţilor străini vor creşte, în raport cu anul trecut, atingînd 86 000 m².

În acest an, la Tîrg, vor participa următoarele ţări: Austria, Belgia, Bulgaria, Canada, Cuba, Cehoslovacia, Danemarca, Elveţia, Finlanda, Franţa, Grecia, Irlanda, Italia, Japonia, Luxemburg, Marea Britanie, Norvegia, R.D. Germană, R.F. Germania, România, Spania, S.U.A., Suedia, Ţările de Jos, U.R.S.S. şi Ungaria. Se semnalează participarea Canadei la Tîrg, după o absenţă de cîţiva ani.

Anul acesta, pentru a 19-a oară, România îşi va expune produsele industriale pe o suprafaţă de 642 m², interior (hala 2), 600 m² exterior şi 30 m liniari cale ferată. Vor fi prezentate maşini, utilaje şi produse chimice. Din România vor participa un număr important de firme de comerţ exterior, şi anume:

CHIMIMPORT — EXPORT, PETROM, PETROLEXPORT, ROMCHIM, AZOEXPORT, UZINEXPORT — IMPORT, INDUSTRIALEXPORTIMPORT, UNIVERSAL — TRACTOR, AUTO — DACIA, MECANOIMPORTEXPORT, MAŞINIEXPORT — IMPORT, ELECTROIMPORT — EXPORT, ELECTRONUM, TEHNOIMPORTEXPORT, METALIMPORTEXPORT, METAROM, ILEXIM.

Dintre cei mai importanţi expozanţi din ţările socialiste la Tîrgul internaţional tehnic trebuie menţionaţi U.R.S.S., R.D. Germană şi R.S. Cehoslovacă.

Zece centrale sovietice de comerţ exterior vor prezenta, pentru a 25-a oară, o mare gamă de produse. Această ofertă cuprinde maşini pentru industria carboniferă, maşini rutiere, echipament pentru industria petrolieră şi chimică, echipament electronic. Se vor prezenta, printre altele, maşini-unelte, instrumente şi aparate medicale.

Oferta R.D. Germane va cuprinde maşini-unelte, instalaţii pentru industria chimică, instalaţii pentru aparate de precizie, produse ale industriei construcţiilor şi ale industriei constructoare de maşini.

R.S. Cehoslovacă, una dintre cele mai vechi participante la manifestările de la Poznan, va prezenta maşini-unelte, echipament pentru măsurători şi pentru laboratoare, maşini de sudură pentru industria chimică şi altele.

La expoziţia bulgară va predomina industria constructoare de maşini.

Dintre cele mai mari ţări capitaliste ale căror oferte vor fi prezentate la acest tîrg se menţionează: Marea Britanie, Austria, R.F. Germania, Franţa şi Japonia.

Oferta britanică va cuprinde produse ale industriei metalurgice, maşini şi instalaţii de investiţie, maşini-unelte. În plus, se vor prezenta: echipament pentru întreprinderile industriei chimice şi ceramice, instalaţii electronice şi electrotehnice, echipament medical.

Oferta expozanţilor din R.F. Germania va fi dominată de produsele industriei metalurgice, maşini-unelte, echipament electrotehnic, maşini pentru industria construcţiilor, produse ale industriei chimice şi constructoare de maşini.

Expoziţia franceză va cuprinde toate produsele industriei chimice, instalaţii electronice şi produse ale industriei constructoare de maşini.

Peste 30 de firme din S.U.A. vor prezenta maşini şi echipament de birou, calculatoare, echipamente electronice şi instrumente necesare cercetării ştiinţifice.

73 de firme austriece vor expune, în principal, maşini şi instalaţii pentru industria chimică, pentru prelucrarea lemnului şi a metalului, echipament electronic şi electrotehnic. În plus, Austria va prezenta maşini-unelte, pompe, compresoare, instalaţii pentru climatizare etc.

● ● ●

R., Russu, Gabriela Gheorghe

GRANULAREA SITELOR MOLECULARE
III. Liant, amestec bentonită-alumină

Cristalele de sită moleculară, cu dimensiuni de ordinul micronilor, rezultate din sinteză, pentru a putea fi utilizate în procese industriale de separare, trebuie aglomerate în granule cu dimensiuni de ordinul milimetrilor [1, 2]. Această operație poate fi realizată pe cale uscată, prin pastilare, sau pe cale umedă, prin extrudere. În notele anterioare [3, 4], s-au prezentat rezultatele experimentale obținute la studiul granulării sitelor moleculare cu lianți naturali, adică cu bentonită sau cu amestec de bentonită și caolină. Nota de față se ocupă de granularea pe cale umedă, prin extrudere, a sitelor moleculare, cu un amestec de 2 lianți unul natural și altul sintetic. În general, se folosesc lianți diferiți [5, 6], în funcție de scopul în care se utilizează sita moleculară granulată. În funcție de acestea se utilizează tehnologii și utilaje specifice [5, 7, 8].

Granulele de sită moleculară au o structură poroasă denumită primară constituită din canalele și cavitățile cristalelor de sită moleculară, caracteristice pentru fiecare tip structural (de exemplu *A*, *X*, etc.) și o structură poroasă secundară formată prin operația de granulare și constituită din spațiile libere dintre cristalele de sită moleculară și liant. Este evident că porozitatea secundară depinde de natura liantului și de tehnologia utilizată pentru granulare. Cantitatea de liant ce se adaugă la sita moleculară se calculează astfel, încît, pe de o parte, să țină cristalele într-o masă cu formă rigidă, iar pe de alta, să formeze o porozitate secundară adecvată scopului propus, porozitate care să permită accesul moleculelor ce urmează a fi adsorbite, spre porii cristalelor de sită moleculară (porozitate primară). S-a constatat astfel, în mod experimental, că există corelații între natura liantului, rezistența mecanică a granulelor și difuzia anumitor substanțe. În acest sens, un liant este bun atunci cînd asigură o anumită rezistență mecanică la sfărîmare și abraziune, un acces rapid la suprafețele de adsorbție, fără modificare (sau cu modificare minimă) a selectivității sitelor moleculare și care conservă proprietățile de adsorbție ale cristalelor la valori cît mai apropiate de cele inițiale.

Caracteristicile dinamice de adsorbție ale probelor de site moleculare, granulate cu bentonită sau bentonită și caolină, nu sînt suficient de mari și, în acest sens, s-a căutat ameliorarea lor prin utilizarea altor lianți care să asigure dimensiuni mai mari porilor secundari, respectiv amestecuri de bentonită cu alumină hidratată.

Partea experimentală

Caracteristicile sitei moleculare de tip A și ale bentonitei de Tufări utilizate în studiu au fost prezentate anterior [4]. Alumina utilizată în amestecul liant este o alumină hidratată (80% apă) fază în procesul de preparare a unei alumine suport pentru catalizatorii de hidrofinare. Ea s-a preparat din alumina hidratată de la Oradea și operațiile la care a fost supusă aceasta au avut drept scop îmbunătățirea caracteristicilor ei structurale și texturale. Din punct de vedere structural, alumina de Oradea este constituită din hidrargilit, ce nu are proprietăți de liere pentru cristalele de sită moleculară. Prin tratamentul aplicat, ea se transformă într-un amestec de baerit cu boehmit și pseudoboehmit, amestec plastic, cu proprietăți de liere foarte bune. În urma acestor modificări de faze, se constată o creștere a volumului total de pori, de la 0,273 cm^3/g la 0,48 cm^3/g și a suprafeței specifice (a probelor calcinate la 500°C), de la 133 m^2/g la 200 m^2/g.

Cu această alumină (compusă din amestecul de faze de mai sus și un conținut de Al_2O_3 de 20%), bentonita și sita moleculară de tip A, s-a realizat amestecul de granulare care s-a format prin presare, cu ajutorul unui extruder manual. Amestecul a fost suficient de plastic, lianții anulînd tixotropia cristalelor de sită moleculară.

Granulele obținute după uscare și calcinare au fost analizate din punct de vedere al rezistenței mecanice la compresie, al capacității de adsorbție (statică și dinamică) și al porozității. Primele două caracteristici au fost determinate cu aparate descrise în note anterioare [3, 4] iar pentru determinarea porozității s-au utilizat adsorbția de azot și penetrația de mercur.

În cele ce urmează, se prezintă rezultatele experimentale. Astfel, în figura 1 este ilustrată dependența rezistenței mecanice a granulelor de sită moleculară, formate cu 30% liant, în care proporția de alumină a variat între 5—25% gr, de temperatura de calcinare.

În figura 2 se prezintă dependența capacității de adsorbție a probelor de sită moleculară granulată, cu 30% gr. liant, cu conținut variabil de alumină, de temperatura de calcinare.

În figurile 3 și 5 se prezintă dependența rezistenței mecanice a granulelor de sită moleculară cu cantități variabile de amestec liant, de temperatura de calcinare, iar în figurile 4 și 6, dependența capacității de adsorbție de aceleași variabile. În figurile următoare se prezintă distribuțiile volumelor porilor în diferite domenii ale razei porilor, ca și dependențele capacităților dinamice de adsorbție a unor probe, de natura și conținutul de liant.

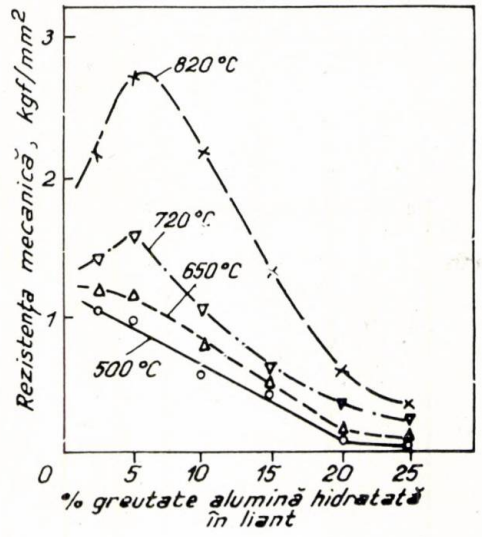


Fig. 1. Dependența rezistenței mecanice a granulelor de compoziția liantului (30% greutate) și temperatura de calcinare.

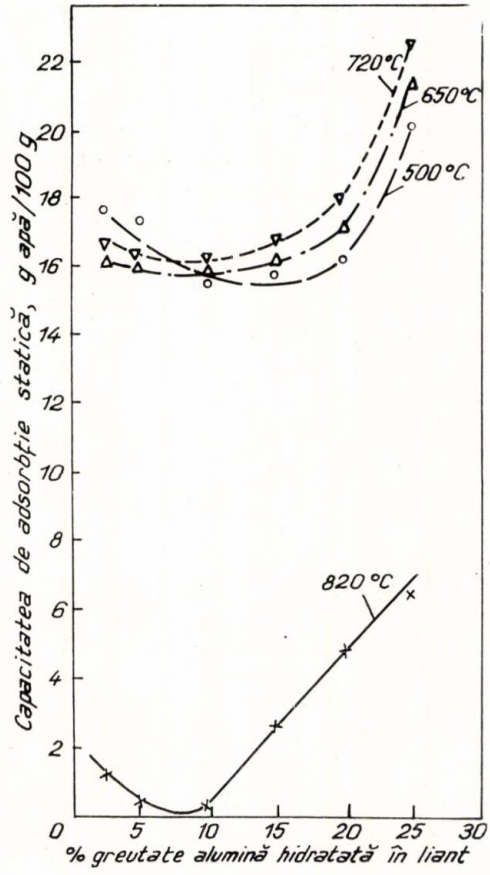


Fig. 2. Dependența capacității de adsorbție a apei de către granulele de sită moleculară cu 30% liant, de compoziția liantului și temperatura de calcinare.

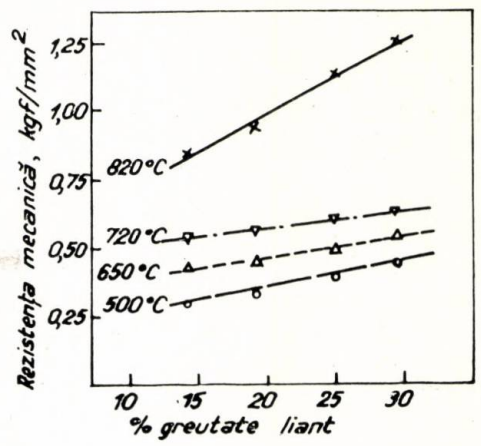


Fig. 3. Dependența rezistenței mecanice a granulelor de cantitatea de liant (alumină/bentonită = 1/1) și temperatura de calcinare.

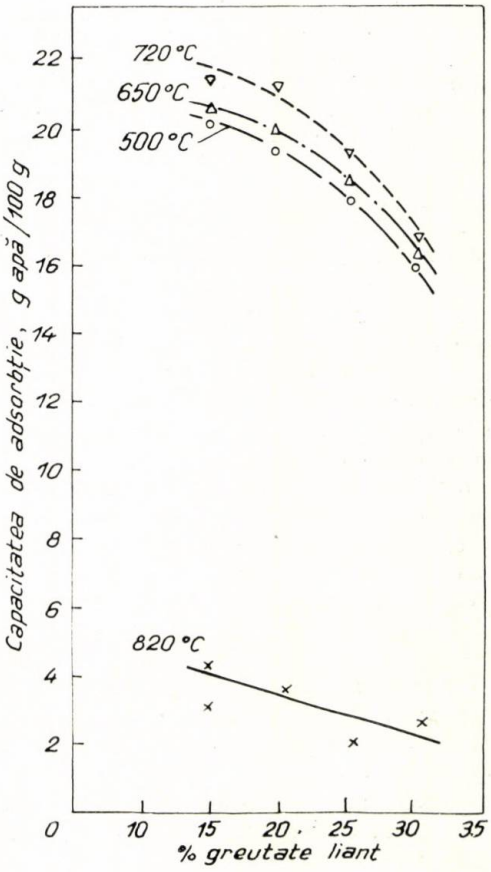


Fig. 4. Dependența capacității de adsorbție a apei de către granulele de sită moleculară, de cantitatea de liant (alumină/bentonită = 1/1) și temperatura de calcinare.

Rezultatele experimentale prezentate în figurile anterioare duc la unele concluzii în ceea ce privește granularea sitelor moleculare cu amestec de bentonită — alumină.

Astfel, în figurile 1 și 2 se prezintă comportarea unor granule cu conținut variabil de liant și conținut diferit de alumină în amestec, funcție de temperatura de calcinare. Din ambele figuri rezultă că, odată cu creșterea temperaturii de calcinare, performanțele, în general, se îmbunătățesc. Rezistența mecanică la tăiere, crește odată cu temperatura, de la 500 la 720°C destul de puțin, iar la 820°C foarte mult.

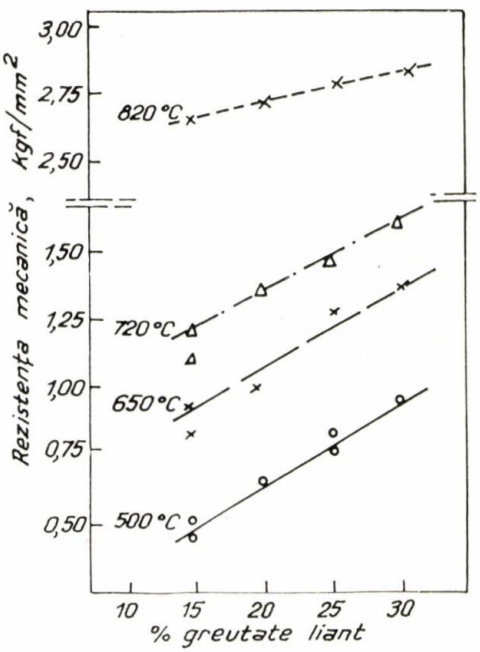


Fig. 5. Dependența rezistenței mecanice a granulelor, de cantitatea de liant (cu 5% alumină) și temperatura de calcinare.

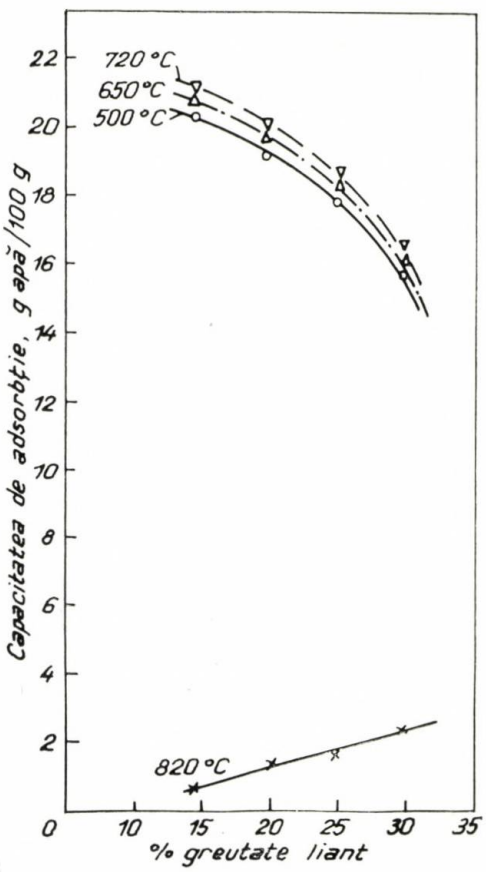


Fig. 6. Dependența capacității de adsorbție a apei de către granulele de sită moleculară, de cantitatea de liant (cu 5% alumină) și temperatura de calcinare.

Aceasta înseamnă că abia la acest nivel de temperatură liantul începe să se sinterizeze, conferind granulelor o rezistență mecanică importantă. În ceea ce privește capacitatea de adsorbție, calcinarea, la temperatură superioară celei de 720°C, duce la degradarea structurii de sită moleculară și deci, la pierderea capacității de adsorbție caracteristice. Revenind la alura curbelor ce descriu variația rezistenței mecanice, se observă că, odată cu creșterea cantității de alumină în liant, granulele devin mai slabe, ajungînd ca la un conținut mai mare de liant (peste 20%), valoarea rezistenței mecanice să fie neînsemnată. Această comportare nu este logică la prima vedere: cu cît cantitatea de liant crește, cu atît rezistența mecanică ar fi normal să crească. De fapt, avînd în vedere că alumina are un conținut de abia 20% Al_2O_3, restul fiind apă de structură și hidratare, cu creșterea cantității de liant crește puțin cantitatea de Al_2O_3, mult cantitatea de apă și scade cantitatea de bentonită. Privită astfel, este clar că rezistența mecanică tinde spre valori neglijabile și nesatisfăcătoare. Faptul că la un conținut de circa 5% alumină în liant curbele au tendința să treacă printr-un maxim arată că, probabil, se produc unele interacțiuni între suprafețele cristalitelor de alumină și straturile hidratate de bentonită (aceasta are o structură stratificată, care, la hidratare, se „umflă", absorbind apă și face posibilă „alunecarea" straturilor, uneori chiar detașarea lor, de unde rezultă și proprietatea de a îngloba alte cristale și a le ține lipite, constituind astfel „liantul" utilizat la granulare). Probabil că se produc unele contacte care la calcinare „consolidează" mai bine structura granulelor.

Curbele ce descriu variația capacității de adsorbție au o evoluție constantă pînă la circa 20% liant, după care înregistrează o creștere bruscă. Ținînd seama de faptul că în aceste condiții, la formare, granulele conțin o mare cantitate de apă legată structural, apă care la calcinare este îndepărtată, este explicabil faptul că structura fiind afînată (fără rezistență mecanică), adsorbția se realizează și în porii secundari formați în spațiile goale ale liantului și între cristalele de sită moleculară. Pe de altă parte, 25% alumină în liant înseamnă 5% bentonită (30—25) și 5% Al_2O_3, adică în total, efectiv numai 10% liant, adică din capacitatea de adsorbție a sitei moleculare fără liant, circa 90% se conservă (10% fiind liant) în capacitatea de adsorbție a granulelor. Faptul că liniile din figura 2 nu sînt drepte arată că o cantitate mai mare de bentonită, în amestec cu alumina, obturează o parte din suprafețele cristalelor; capacitatea de adsorbție scade de la cea teoretică (de circa 80% față de proba negranulată) la valori de 17—18 g/100 g adică cu cîteva procente mai mică.

Deși din punct de vedere aplicativ probele granulate, a căror comportare a fost prezentată în figurile 1 și 2, nu au valoare (din cauza rezistenței mecanice scăzute) s-a determinat pentru proba cu 25% alumină în liant (30%), capacitatea dinamică de adsorbție a vaporilor de apă la viteza volumetrică 5500 oră $^{-1}$. Valoarea de 13,4 g/100 g. este scăzută și întregește astfel tabloul negativ al rezultatelor discutate pînă acum.

Comentînd rezultatele prezentate în figurile 3 și 4, se constată, în ambele figuri, o variație aproape liniară ascendentă a valorilor rezistenței mecanice și

a capacității de adsorbție cu temperatura și cantitatea de liant, acesta fiind compus dintr-un amestec în părți egale de alumină hidratată și bentonită.

În acest caz, liantul conferă granulelor o rezistență mecanică mai mică, în general, decît valoarea maximă din cazul precedent (1,58 kg/mm^2), dar rezistența mecanică crește lent odată cu cantitatea de liant. Creșterea temperaturii de calcinare are, de asemenea, un efect favorabil asupra acestei caracteristici, dar valori acceptabile nu se obțin decît în cazul probelor calcinate la 850°C, cînd structura cristalină a sitelor moleculare se distruge. Revenind la aspectul curbelor ce reprezintă evoluția capacității de adsorbție, se constată că aceasta are valori mari la probele cu cantități mici de liant și că, din acest punct de vedere, granularea cu amestec bentonită-alumină în proporție 1 : 1 ar putea prezenta un oarecare interes. Din acest motiv, s-au făcut și cîteva determinări de capacitate dinamică de adsorbție la viteze volumare de 3—5000 oră $^{-1}$ la probe cu 20% liant. Cea mai mare valoare s-a obținut pentru proba calcinată la 720°C, respectiv 13,3 g/100 g la viteza volumară de 4100 oră $^{-1}$. Ca și în cazul precedent, și această valoare se consideră prea mică.

Trecînd la comentarea figurilor 5 și 6 în care s-a prezentat dependența rezistenței mecanice, respectiv a capacității de adsorbție de cantitatea de liant ce conține 5% alumină, se observă aceeași creștere a ambelor mărimi cu creșterea temperaturii de calcinare și o dependență aproape liniară de cantitatea de liant a acestora.

Spre deosebire de cazul precedent, rezistența mecanică are valori mai mari, pentru cazul probei cu 30% liant, calcinată la 720°C; aceasta atinge valoarea de 1,6 kg/mm^2, valoare comparabilă cu a probelor de site moleculare utilizate în industrie (nu se iau în discuție probele calcinate la 850°C, deși au rezistență mecanică foarte bună, întrucît structura cristalină a sitelor moleculare, în acest caz, s-a distrus în timpul calcinării).

Capacitatea de adsorbție pentru probele cu cantități mici de liant este aproape de valoarea teoretică. În acest fel, probele de sită moleculară granulată cu amestecul liant arătat mai sus par interesante pentru a fi cercetate mai amănunțit. În figurile următoare (7—9) sînt prezentate rezultatele obținute la analiza distribuției volumului de pori în trei domenii ale razelor acestora (300—1000 Å, 10^3—10^4 Å și 10^4—7,5 10^4Å). Privind întîi în ansamblu cele trei figuri, se observă că temperatura de calcinare influențează în sens negativ volumul porilor în cele trei domenii cercetate. Astfel, cu cît temperatura de calcinare crește (de la 500° la 720°C), cu atît volumul porilor scade. Variația cea mai importantă se înregistrează în domeniul porilor mici (300—1000Å), unde volumul porilor probelor calcinate la 500°C este dublu față de cel al probelor calcinate la 720°C (de exemplu, pentru 15% liant, de la $12 \cdot 10^{-3}$ cm^3 la proba calcinată la 500°C scade la $6 \cdot 10^{-3}$ cm^3 la proba calcinată la 720°C).

În cazul porilor din domeniul 10^3—10^4Å, variațiile sînt mult mai mici și nu depășesc 30%. Astfel, dacă la 30% liant, proba calcinată la 500°C are $8,9 \cdot 10^{-2}$ cm^3, proba calcinată la 720°C are $6,4 \cdot 10^{-2}$ cm^3.

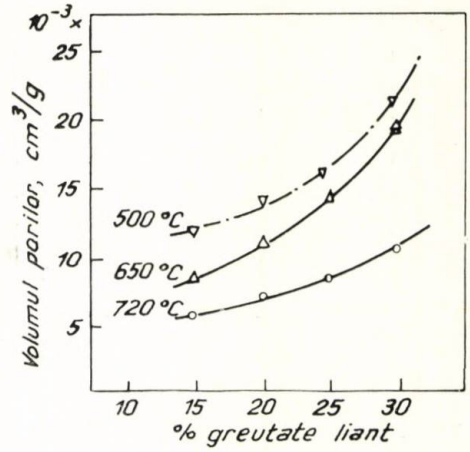


Fig. 7. Dependența volumului porilor, în domeniul razelor 300—1000 Å, de cantitatea de liant (cu 5% alumină) și temperatura de calcinare.

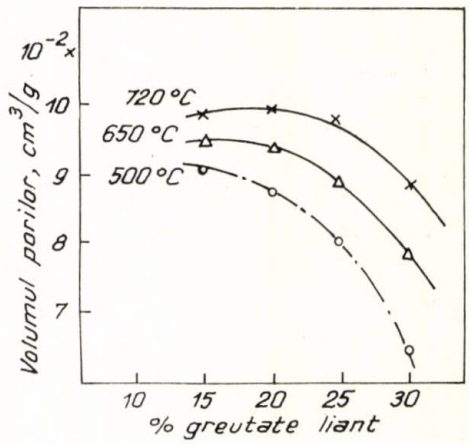


Fig. 8. Dependența volumului porilor, în domeniul razelor 300—10 000 Å, de cantitatea de liant (cu 5% alumină) și temperatura de calcinare.

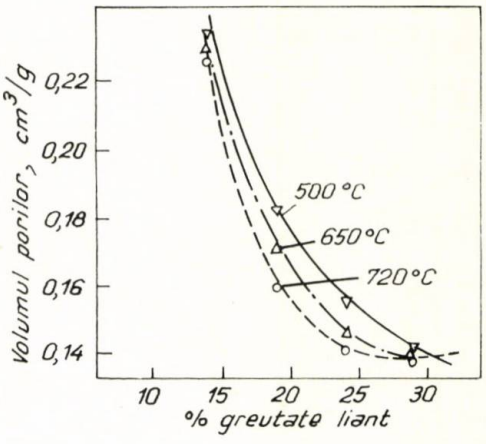


Fig. 9. Dependența volumului porilor, în domeniul razelor 10.^{3}—7,5.10^3 Å, de cantitatea de liant (cu 5% alumină) și temperatura de calcinare.

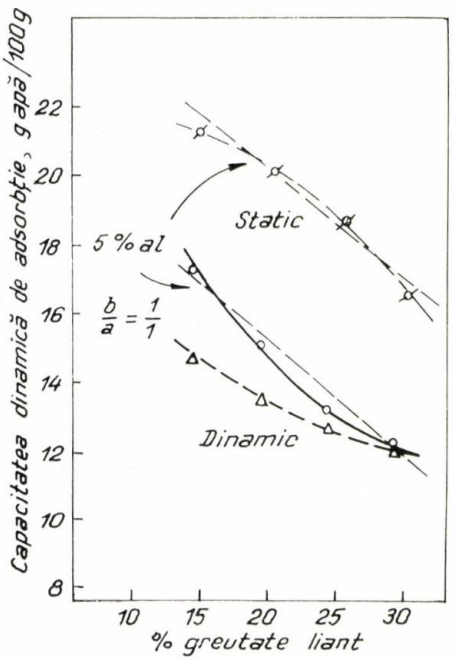


Fig. 10. Dependența capacității dinamice de adsorbție de cantitatea de liant, probe calcinate la 720°C.

În fine, în cel de al 3-lea domeniu, variațiile sînt cu totul neînsemnate, uneori valorile se suprapun chiar.

Revenind la prima figură, se constată că alura curbelor este oarecum ciudată. O dată cu creșterea cantității de liant, crește și volumul porilor, în unele cazuri (probele calcinate la 500°C) aproape de la simplu la dublu. Logic ar fi ca o dată cu creșterea cantității de liant, „împachetarea" cristalelor de sită moleculară să se facă mai compact, datorită lubrifierii suprafețelor acestora de către liant, și deci, volumul porilor să scadă, pe de o parte, iar pe de alta, scăderea să se producă datorită umplerii spațiilor dintre cristatele de sită moleculară cu liant. Faptul că, în realitate volumul porilor în acest domeniu crește, sugerează o altă explicație, conform căreia liantul nu poate fi considerat ca o pastă, capabilă să se modeleze în straturi, oricît de subțiri, ci că liantul este compus din particule (agregate sau straturi) care la suprafață au proprietăți de alunecare și lipire și în interior, un nucleu rigid, Dimensiunea acestora ar fi astfel în raport cu a cristalelor de sită moleculară, încît creșterea moderată a cantității de liant ar duce la o mărire a volumului porilor probelor granulate. În realitate, examinînd la microscop suspensii de bentonită și alumină în apă, se constată că dimensiunea particulelor de bentonită după o măcinare avansată este cam de același ordin de mărime cu a cristalelor de sită moleculară, dar cristalitele de alumină sînt mult mai mari. Deci, creșterea volumului porilor, odată cu creșterea cantității de liant, se datorează, în primul rînd, prezenței aluminei hidratate și în mai mică măsură bentonitei, în amestecul liant. Modul intim de organizare și repartizare a cristalelor de sită moleculară nu se poate determina, astfel că explicația de mai sus este doar o explicație de principiu, cu caracter calitativ.

În domeniul porilor mai mari (10^3—$7{,}5 \cdot 10^4$Å), creșterea cantității de liant în granule este însoțită de o ușoară scădere a volumelor porilor (în cele 2 domenii). În acest caz, cu cît liantul este în proporție mai mare, cu atît granulele devin mai compacte, domeniul de măsurare a volumului porilor fiind cu ordine de mărime mai mare decît dimensiunea cristalelor și cristalitelor.

Influența temperaturii de calcinare asupra volumului porilor se poate explica, dacă se fac referiri la structura aluminei hidratate și a bentonitei. Ambele substanțe, în stare hidratată, rețin o mare cantitate de apă între straturi sau pachete de substanță solidă. La temperaturi moderate de calcinare, prin deshidratare parțială, volumul accesibil (volumul porilor) este mare, datorită menținerii acestor straturi la distanță de către cantitățile mici de apă ce le conțin granulele. Pe măsură ce apa este îndepărtată, acestea se apropie, astfel că la deshidratare totală ele ajung în contact direct, numărul de pori scăzînd astfel, scădere reflectată și în micșorarea volumului accesibil al acestora.

Din punct de vedere al capacității dinamice de adsorbție (fig. 10), se pare că doar porii de dimensiuni mai mari influențează această caracteristică. Din figură se observă că creșterea cantității de liant se reflectă în scăderea capacității dinamice de adsorbție. Această scădere nu este paralelă cu scăderea capacității

Tabela 1

CARACTERISTICILE SITELOR MOLECULARE GRANULATE

	liant												
	30% (bentonită + alumină)					bentonită + alumină 1:1				Bentonită + 5% alumină			
	alumină, %					liant, %				liant, %			
	5	10	15	20	25	15	20	25	30	15	20	25	30
Rezistența mecanică Kgf/mm²	15,8	1,02	0,69	0,38	0,31	0,54	0,546	0,511	0,59	1,20	1,34	1,41	1,6
Capacitatea de adsorbție statică g. apă/100 g.	16,7	16,5	17,2	17,9	22,4	21,6	21,4	19,6	16,9	21,2	20,1	18,9	16,7
Capacitate de adsorbție, g.apă/100 g dinamică	—	—	—	—	13,4	14,8	13,3	12,9	12,4	17,6	14,8	13,2	12,6

statice de adsorbție datorită adaosului de liant, ci este mai pronunțată. Fenomenul este clar: cu cît cantitatea de liant este mai mare, volumul porilor este mai mic, difuzia spre suprafețele cristalelor de sită moleculară este îngreunată și capacitatea dinamică de adsorbție scade.

În cazul granulelor preparate cu amestec de liant bentonită + alumină în proporție de 1/1, scăderea capacității dinamice de adsorbție este paralelă cu scăderea celei statice, deci în condițiile de măsurare a acestei valori, nu s-a sesizat vre-o influență a cantității de liant asupra capacității dinamice de adsorbție.

În concluzie, se poate afirma că dintre amestecurile de liante studiate, comportare satisfăcătoare a avut doar amestecul cu 5% alumină. Evoluția granulelor preparate cu el, funcție de temperatura și proporția sită moleculară / liant a indicat că la cantități mici de liant (~ 15%) capacitatea dinamică de adsorbție are valori interesante, pentru probele calcinate la 720°C. Urmează ca probe de acest tip să fie studiate în detaliu în diferite condiții dinamice, cît și din punct de vedere al selectivității de adsorbție.

Bibliografie

1. Sherwood, P., „Techniques du Pétrole **204**, 1963, p. 23.
2. Wolf, M. B., Grubnikov, I. B., „Himia i tehnologhia topliv i masel" **4**, 1965, p. 15.
3. Russu, R., Filoti, T., Dragomirescu, T., Bîrea, M., „Revista de chimie" **19**, nr. 3, 1968, p. 157.
4. Russu, R., Gheorghe, G., Ioniță, R., Filotti, T., „Revista de chimie" **22**, nr. 6, 1971, p. 351.
5. Ione, K. G., Beloțercovski, G. M., Placenov, T. G., Țeoliti, ih sintez, svoistva i primenenie. izd. Nauka, 1965, p. 223.
6. * * * Brevet SUA 2. 973. 327, 1961.
7. Wacks, K., „Fette, Seiffen, Anstrichmittel" **72**, nr. 4, 1970, p. 253.
8. Ruhl, E., „Brennstoff-chemie" **49**, nr. 9, 1968, p. 16.

▲ ▲ ▲

Gh. T. Nedelea și Gh. O. Pîntea

Restricții asupra calculului „stoechiometric"

Despre importanța stoechiometriei se poate vorbi mult, poate că prea mult, dar se pare că niciodată nu se reușește să se epuizeze totul.

Ecuațiile chimice sînt subordonate direct legii conservării masei și ca atare, toate calculele care se efectuează sînt condiționate de stricta respectare a acestei legi. De aceea, în aplicațiile stoechiometrice trebuie să se folosească reacții riguros egalate și corect interpretate din punct de vedere fenomenologic. Răsfoind un tratat modern de specialitate se constată că unele ecuații sînt mai scurte, unele mai lungi, iar altele abia încap pe un rînd de pagină. Se pune întrebarea dacă aceste ecuații scurte sau lungi sînt la fel de utile pentru calculul stoechiometric sau dacă nu există vre-o diferențiere în acest sens, ținînd cont de lungimea lor? Oare există libertatea de a alege indiferent care reacție chimică și să se opereze stoechiometric pe scheletul ei? Nu cumva există restricții? Sfera semnelor de întrebare devine cu mult mai largă, dacă se încearcă multiplele posibilități de calcul pe care le oferă o simplă ecuație chimică ce se poate transforma imediat în ecuație stoechiometrică cu ajutorul valorilor maselor atomice. De exemplu, o reacție cu numai 3 termeni, de forma A + B = C, prezintă 6 posibilități de calcul stoechiometric: A în funcție de B, A în funcție de C, B în funcție de A, B în funcție de C, C în funcție de A și C în funcție de B. Pe de altă parte, existența unor reacții care sînt caracterizate de pluraritatea seturilor de coeficienți ce le egalează ridică alte semne de întrebare. Referitor la acest lucru, trebuie să se menționeze că simpla înmulțire a coeficienților unei ecuații chimice cu același număr nu duce la un nou set de coeficienți. În această accepțiune, printr-o pluraritate a seturilor de coeficienți nu trebuie să se înțeleagă multiplii unui set inițial, fiindcă e neapărat necesar ca cel puțin unul din cele 3 categorii de reporturi să se modifice continuu.

Cu privire la stabilirea unei reguli în legătură cu restricțiile ce se impun asupra calculului stoechiometric, în vederea elucidării semnelor de întrebare anterioare, se va nota cu X = numărul coeficienților dintr-o ecuație chimică și cu Y = numărul speciilor atomice care intervin în aceeași ecuație chimică.

Pentru sistematizarea calculelor și a concluziilor se va face discuția următoarelor cazuri mai importante:

$$\text{I} \quad \boxed{X = Y}$$

(adică numărul coeficienților este egal cu numărul speciilor atomice). Un singur exemplu din numeroasele reacții care respectă această condiție este următorul:

$$x\text{H}_2\text{SO}_4 + y\text{GeO}_2 + z\text{CaF}_2 = u\text{GeF}_4 + v\text{CaSO}_4 + w\text{H}_2\text{O}$$

unde:

$X = 6$ (x, y, z, u, v, w)

$Y = 6$ (H, S, O, Ge, Ca, F)

Deoarece se propune să se stabilească coeficienții pe cale algebrică, se va ține seama că trebuie să fie respectată legea conservării masei și ca atare, se ajunge la următoarele relații:

Pentru H $2x = 2w$ se fixează pe $x = 1$ și se obține:

Pentru S $x = v$ $y = \frac{1}{2}$

Pentru O $4x + 2y = 4v + w$ $z = 1$

Pentru Ge $y = u$ $u = \frac{1}{2}$

Pentru Ca $z = v$ $v = 1$

Pentru F $2z = 4u$ $w = 1$

Prin înmulțirea cu 2, coeficienții devin: $x = 2$, $y = 1$, $z = 2$, $u = 1$, $v = 2$, $w = 2$. Se înlocuiesc și ecuația arată în felul următor:

$$2H_2SO_4 + GeO_2 + 2CaF_2 = GeF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

După cum se observă, deducerea coeficienților e simplă și nu necesită nici un fel de greutate, deoarece, prin fixarea unei necunoscute, toate celelalte rezultă imediat. Tot atît de bine reacția putea fi egalată și prin metoda clasică și în final, se ajungea exact la aceleași numere. Se poate afirma fără nici un fel de reținere că setul de coeficienți ce egalează această reacție care se va nota cu (2, 1, 2, 1, 2, 2) este unic. După cum s-a menționat, înmulțirea cu o cantitate oarecare a acestui set n-ar modifica cu nimic raporturile dintre coeficienți, deoarece, prin simplificarea cu aceeași cantitate, s-ar obține din nou setul inițial. Deoarece reacția se egalează cu ajutorul unui singur set de coeficienți, se poate spune că o astfel de ecuație nu prezintă nici un fel de restricție în legătură cu calculul stoechiometric ce se efectuează asupra ei.

II. $\boxed{X - 1 = Y}$ (cazul cînd numărul coeficienților este mai mare cu unu decît numărul speciilor atomice). Din această categorie de reacții destul de multe la număr se va lua tot un singur exemplu:

$$x\,Ag_8[GeS_6] + {}_yK_2CO_3 + zO_2 = uK_2GeO_3 + vAg + \\ + w\,K_2SO_4 + qCO_2$$

unde:

$X = 7$ (x, y, z, u, v, w, q)

$Y = 6$ (Ag, Ge, S, K, C, O)

Se va scrie și în acest caz egalitatea numărului de atomi din membrul stîng cu cel din membrul drept, pentru fiecare specie atomică în parte:

Pentru Ag $8x = v$ Se fixează pe $x = 1$ și rezultă:

Pentru Ge $x = u$ $y = 7$

Pentru S $6x = w$ $z = 10$

Pentru K $2y = 2u + 2w$ $u = 1$

Pentru C $y = q$ $v = 8$, $w = 6$

Pentru O $3y + 2z = 3u + 4w + 2q$ $q = 7$

Se egalează reacția cu coeficienții găsiți:

$$Ag8\ [GeS_6] + 7K_2CO_3 + {}_{10}O_2 = K_2GeO_3 + 8Ag + \\ + 6K_2SO_4 + 7CO_2$$

Și de data aceasta egalarea se putea face tot atît de bine prin metoda clasică, avînd ca rezultat același set de coeficienți: (1, 7, 10, 1, 8, 6, 7).Unicitatea acestui set de coeficienți este indiscutabilă și acest lucru permite să se afirme că acționînd matematic asupra reacției de mai sus este posibilă efectuarea unui calcul stoechiometric precis, fără niciun fel de restricții.

III. $\boxed{X - 2 = Y}$ (numărul coeficienților depășește cu doi numărul speciilor atomice). Ca și în cazurile anterioare, se ia o reacție ce se încadrează în condiția impusă și se va proceda la fel cum s-a procedat și mai înainte. Pentru aceasta se va discuta următoarea reacție:

$$xKMnO_4 + yH_2S = zMnS + uS + vK_2SO_4 + \\ + wK_2S_2O_3 + qH_2O$$

în care:

$X = 7$ (x, y, z, u, v, w, q)

$Y = 5$ (K, Mn, O, H, S)

Între cele șapte necunoscute există următoarele relații:

pentru K $x = 2\ v + 2\ w$

pentru Mn $x = z$

pentru O $4\ x = 4\ v + 3\ w + q$

pentru H $2\ y = 2\ q$

pentru S $y = z + u + v + 2\ w$

a. Se observă că în relațiile scrise există două perechi de necunoscute care sînt egale: $x = z$ și $y = q$. Dacă se fixează pe una din ele implicit se fixează și pe egala sa. De exemplu, dacă $X = 10$, atunci $z = 10$, deci $x = z = 10$. Prin înlocuirea cu aceste valori se construiește următorul sistem:

$$\begin{cases} 10 = 2\ v + 2\ w \\ 40 = 4\ v + 3\ w + q \\ y = q \\ y = 10 + u + v + 2\ w \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 2\ v + 2\ w = 10 \\ 4\ v + 3\ w + y = 40 \\ -v - 2\ w + y - u = 10 \\ 5\ v + 3\ w + 2\ y - u = 60 \end{cases} \quad (1)$$

determinantul sistemului este următorul:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 2 & 2 & 0 & 0 \\ 4 & 3 & 1 & 0 \\ -1 & -2 & 1 & -1 \\ 5 & 3 & 2 & -1 \end{vmatrix}$$

$\Delta = a_{14}\,\Gamma_{14} + a_{24}\,\Gamma_{24} + a_{34}\Gamma_{34} + a_{44}\,\Gamma_{44}$. fiindcă $a_{14} = a_{24} = 0$ rezultă că:

$$\Delta = a_{34}\,\Gamma_{34} + a_{44}\,\Gamma_{44} \Rightarrow \Delta = a_{34}\,(-\Delta_{34}) + a_{44}\Delta_{44}.$$

$$\Delta'_{34} = \begin{vmatrix} 2 & 2 & 0 \\ 4 & 3 & 1 \\ 5 & 3 & 2 \end{vmatrix} = 0 \text{ și } \Delta_{44} = \begin{vmatrix} 2 & 2 & 0 \\ 4 & 3 & 1 \\ -1 & -2 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

Rezultă că $\Delta = 0$. În aceste condiții se caută un determinant de ordinul 3, care să fie diferit de zero:

$$\Delta' = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 3 & 1 & 0 \\ -2 & 1 & -1 \end{vmatrix} = -2$$

se formează sistemul corespunzător acestui determinant:

$$\begin{cases} 2v + 2w = 10 \\ 4v + 3w + y = 10 \\ -v - 2w + y - u = 10 \end{cases}$$

Notez $v = \lambda$ și:

$$\begin{cases} 2w = 10 - 2\lambda \\ 3w + y = 40 - 4\lambda \\ -2w + y - u = 10 + \lambda \end{cases} \quad (2)$$

$$\Delta_w = \begin{vmatrix} 10-2\lambda & 0 & 0 \\ 40-4\lambda & 1 & 0 \\ 10+\lambda & 1 & -1 \end{vmatrix} = 2\lambda - 10.$$

$$\Delta_y = \begin{vmatrix} 2 & 10-2\lambda & 0 \\ 3 & 40-4\lambda & 0 \\ -2 & 10+\lambda & -1 \end{vmatrix} = 2\lambda - 50$$

$$\Delta_u = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 10-2\lambda \\ 3 & 1 & 40-4\lambda \\ -2 & 1 & 10+\lambda \end{vmatrix} = -10$$

Soluțiile sistemului 2 se calculează astfel:

$$w = \frac{\Delta_w}{\Delta'}; \; y = \frac{\Delta_y}{\Delta'}; \; u = \frac{\Delta_u}{\Delta'}$$

înlocuind, se obține: $w = 5 - \lambda$; $y = 25 - \lambda$; $U = 5$. Sistemul 1 are soluțiile de forma:

$X = 10$ $\quad$ $V = \lambda$

$Y = 25 - \lambda$ $\quad$ $W = 5 - \lambda$

$Z = 10$ $\quad$ $q = 25 - \lambda$

$U = 5$

Parametrul λ poate să ia numai valori întregi cuprinse între 1 și 4. Pentru $\lambda = 5$ ar însemna să fie $w = 0$ iar pentru $\lambda > 5$ s-ar obține $w < 0$. Deci, singurele valori posibile care convin problemei sînt valorile 1, 2, 3 și 4 (tabela 1).

Tabela 1

VALORILE COEFICIENȚILOR ÎN FUNCȚIE DE PARAMETRUL λ:

λ	X	Y	Z	U	V	W	q
1	10	24	10	5	1	4	24
2	10	23	10	5	2	3	23
3	10	22	10	5	3	2	22
4	10	21	10	5	4	1	21

În această situație, s-ar putea crede că reacția chimică admite numai 4 seturi de coeficienți (corespunzătoare celor patru valori posibile ale parametrului), dar lucrurile nu stau chiar așa.

Cu ajutorul cifrelor din primul și ultimul rînd al tabelului se pot scrie următoarele 42 de egalități și inegalități (adică aranjamente pe șapte luate cîte două):

$\frac{10}{24} \neq \frac{10}{21}$ $\quad$ $\boxed{\frac{10}{10} = \frac{10}{10}}$ (*) $\quad$ $\boxed{\frac{10}{5} = \frac{10}{5}}$ (**) $\quad$ $\frac{10}{1} \neq \frac{10}{4}$ $\quad$ $\frac{10}{4} \neq \frac{10}{1}$ $\quad$ $\frac{10}{24} \neq \frac{10}{21}$

$\frac{24}{10} \neq \frac{21}{10}$ $\quad$ $\frac{24}{5} \neq \frac{21}{5}$ $\quad$ $\frac{24}{1} \neq \frac{21}{4}$ $\quad$ $\frac{24}{4} \neq \frac{21}{1}$ $\quad$ $\boxed{\frac{24}{24} = \frac{21}{21}}$ (****) $\quad$ $\frac{24}{10} \neq \frac{21}{10}$

$\boxed{\frac{10}{5} = \frac{10}{5}}$ (**) $\quad$ $\frac{10}{1} \neq \frac{10}{1}$ $\quad$ $\frac{10}{4} \neq \frac{10}{1}$ $\quad$ $\frac{10}{24} \neq \frac{10}{21}$ $\quad$ $\boxed{\frac{10}{10} = \frac{10}{10}}$ (*) $\quad$ $\frac{10}{24} \neq \frac{10}{21}$

$\frac{5}{1} \neq \frac{5}{4}$ $\quad$ $\frac{5}{4} \neq \frac{5}{1}$ $\quad$ $\frac{5}{24} \neq \frac{5}{21}$ $\quad$ $\boxed{\frac{5}{10} = \frac{5}{10}}$ (***) $\quad$ $\frac{5}{24} \neq \frac{5}{21}$ $\quad$ $\boxed{\frac{5}{10} = \frac{5}{10}}$ (***)

$\frac{1}{4} \neq \frac{4}{1}$ $\quad$ $\frac{1}{24} \neq \frac{4}{21}$ $\quad$ $\frac{1}{10} \neq \frac{4}{10}$ $\quad$ $\frac{1}{24} \neq \frac{4}{21}$ $\quad$ $\frac{1}{10} \neq \frac{4}{10}$ $\quad$ $\frac{1}{5} \neq \frac{4}{5}$

$\frac{4}{24} \neq \frac{1}{21}$ $\quad$ $\frac{4}{10} \neq \frac{1}{10}$ $\quad$ $\frac{4}{24} \neq \frac{1}{21}$ $\quad$ $\frac{4}{10} \neq \frac{1}{10}$ $\quad$ $\frac{4}{5} \neq \frac{1}{5}$ $\quad$ $\frac{4}{1} \neq \frac{1}{4}$

$\frac{24}{10} \neq \frac{21}{10}$ $\quad$ $\boxed{\frac{24}{24} = \frac{21}{21}}$ (****) $\quad$ $\frac{24}{10} \neq \frac{21}{10}$ $\quad$ $\frac{24}{5} \neq \frac{21}{5}$ $\quad$ $\frac{24}{1} \neq \frac{21}{4}$ $\quad$ $\frac{24}{4} \neq \frac{21}{1}$

Cele 42 de relații între raporturi vorbesc despre existența a 42 de posibilități de calcul stoechiometric, dintre care sînt favorabile numai 8 (fiindcă numai 8 sînt egalități). Prin urmare, asupra acestei reacții chimice nu se poate acționa stoechiometric, la întîmplare, fiindcă singurele rezultate precise se obțin atunci cînd se calculează:

1. $KMnO_4$, în funcție de MnS
2. $KMnO_4$, în funcție de S

3. MnS, în funcție de S
4. H_2S, în funcție de H_2O
5. MnS, în funcție de $KMnO_4$
6. S, în funcție de $KMnO_4$
7. S, în funcție de MnS
8. H_2O, în funcție de H_2S

În ipoteza că nu s-ar ține cont de restricțiile ce se impun de data aceasta calculului stoechiometric, probabilitatea de a nu greși este totuși destul de mică și anume $\frac{8}{42}$ (numărul cazurilor favorabile supra numărul cazurilor posibile).

b. Se fixează o necunoscută care intervine într-una singură din cele 5 relații care s-au obținut din condiția impusă, ca reacția să respecte legea conservării masei. O astfel de necunoscută este numai „U" deoarece ea apare o singură dată în ultima ecuație. Se dă lui „u" o valoare arbitrară, de exemplu u = 5 și se formează următorul sistem:

$$\begin{cases} z = 2\ v + 2\ w \\ 4z = 4\ v + 3\ w + q \\ q = z + 5 + v + 2\ w \end{cases}$$

se adună prima ecuație cu a doua și se obține:

$$\begin{cases} z - 2\ v - 2\ w = 0 \\ 4\ z - 4\ v - 3\ w - q = 0 \\ -z - v - 2\ w + q = 5 \\ 5\ z - 6\ v - 5\ w - q = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Determinantul sistemului obținut:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & -2 & -2 & 0 \\ 4 & -4 & -3 & -1 \\ -1 & -1 & -2 & +1 \\ 5 & -6 & -5 & -1 \end{vmatrix}$$

$\Delta = a_{11}\Delta_{11} + a_{12}(-\Delta_{12}) + a_{13}\Delta_{13}$ fiindcă $a_{14} = a$.

$$\Delta_{11} = \begin{vmatrix} -4 & -3 & -1 \\ -1 & -2 & 1 \\ -6 & -5 & -1 \end{vmatrix} = 0; \quad \Delta_{12} = \begin{vmatrix} 4 & -3 & -1 \\ -1 & -2 & 1 \\ 5 & -5 & -1 \end{vmatrix} = 1;$$

$$\Delta_{13} = \begin{vmatrix} 4 & -4 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ 5 & -6 & -1 \end{vmatrix} = 1$$

$\Delta = 10 + (-2)(-1) + (-2)(1) = 0$. Fiindcă $\Delta = 0$, se caută un determinant de rang imediat inferior care să fie diferit de zero:

$$\Delta' = \begin{vmatrix} 1 & -2 & -2 \\ 4 & -4 & -3 \\ -1 & -1 & -2 \end{vmatrix} = -1$$

Sistemul care corespunde determinantului Δ' este următorul:

$$\begin{cases} z - 2\ v - 2\ w = 0 \\ 4\ z - 4\ v - 3\ w - q = 0 \\ -z - v - 2\ w + q = 5 \end{cases}$$

notez $q = \lambda$

$$\begin{cases} z - 2\ v - 2\ w = 0 \\ 4\ z - 4\ v - 3\ w = \lambda \\ -z - v - 2\ w = 5 - \lambda \end{cases}$$

$$\Delta_z = \begin{vmatrix} 0 & -2 & -2 \\ \lambda & -4 & -3 \\ 5-\lambda & -1 & -2 \end{vmatrix} = 10 \qquad \Delta_v = \begin{vmatrix} 1 & 0 & -2 \\ 4 & \lambda & -3 \\ -1 & 5-\lambda & -2 \end{vmatrix} = 25 - \lambda$$

$$\Delta_w = \begin{vmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 4 & -4 & \lambda \\ -1 & -1 & 5-\lambda \end{vmatrix} = -20 + \lambda$$

Soluțiile sistemului al cărui determinant este Δ' se obțin astfel: $z = \frac{\Delta_z}{\Delta'}$; $v = \frac{\Delta_v}{\Delta'}$; $w = \frac{\Delta_w}{\Delta'}$ · înlocuind, rezultă: $z = 10$; $v = 25 - \lambda$; $w = -20 + \lambda$. Prin urmare, sistemul (3) are soluțiile: $(10, 25 - \lambda, -20 + \lambda, \lambda)$. Cele șapte necunoscute au următoarea formă:

$$\begin{aligned} x &= 10 & v &= 25 - \lambda \\ y &= \lambda & w &= -20 + \lambda \\ z &= 10 & q &= \lambda \\ u &= 5 \end{aligned}$$

singurele valori convenabile ale parametrului λ sînt: $\lambda = 21, 22, 23, 24$ (tabela 2), cum coeficienții unei reacții chimice nu pot fi nici zero și nici negativi, înseamnă că λ nu poate lua decît valorile sus amintite.

Tabela 2

VALORILE COEFICIENȚILOR ÎN FUNCȚIE DE PARAMETRUL λ:

λ'	x'	y'	z'	u'	v'	w'	q'
21	10	21	10	5	4	1	21
22	10	22	10	5	3	2	22
23	10	23	10	5	2	3	23
24	10	24	10	5	1	4	24

În funcție de alt parametru λ s-a ajuns exact la aceleași 4 seturi de coeficienți (care fuseseră stabilite înainte) pentru simplu motiv că s-a fixat necunoscuta „U" cu valoarea 5. Din nou se poate crede, că cele patru seturi de coeficienți sînt singurele posibile.

c. De data aceasta se propune fixarea unei necunoscute care intervine în majoritatea relațiilor ce decurg din respectarea egalității numărului de atomi din cei doi membri ai reacției chimice. Ținînd cont că necunoscuta trebuie să intervină neapărat în majoritatea relațiilor trebuie să se aleagă între „v" și „w". Se alege „v" și se egalează cu 3. Prin înlocuirea lui „v" și aranjarea corespunzătoare a necunoscutelor, rezultă sistemul:

$$\begin{cases} x - 2w = 6 \\ 4x - 3w - q = 12 \\ -x - 2w + q - u = 3 \end{cases}$$

se adună prima relație cu a doua

$$\begin{cases} x - 2w = 6 \\ 4x - 3w - q = 12 \\ -x - 2w + q - u = 3 \\ 5x - 5w - q = 18 \end{cases} \quad (4)$$

Se scrie și se calculează determinantul acestui sistem:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & -2 & 0 & 0 \\ 4 & -3 & -1 & 0 \\ -1 & -2 & 1 & -1 \\ 5 & -5 & -1 & 0 \end{vmatrix}$$

$\Delta = a_{34} \Gamma_{34}$

$\Delta = a_{34} (-\Delta_{34})$

$$\Delta_{34} = \begin{vmatrix} 1 & -2 & 0 \\ 4 & -3 & -1 \\ 5 & -5 & -1 \end{vmatrix} = 0$$

Deci, $\Delta = 0$. Se ia un determinant de rangul 3, $\Delta' = 0$:

$$\Delta' = \begin{vmatrix} 4 & -3 & -1 \\ -1 & -2 & 1 \\ 5 & -5 & -1 \end{vmatrix} = 1$$

Acestui determinant îi corespunde sistemul:

$$\begin{cases} 4x - 3w - q = 12 \\ -x - 2w + q - u = 3 \\ 5x - 5w - q = 18 \end{cases}$$

se notează $u = \lambda$

$$\begin{cases} 4x - 3w - q = 12 \\ -x - 2w + q = 3 + \lambda \\ 5x - 5w - q = 18 \end{cases}$$

$$\Delta_x = \begin{vmatrix} 12 & -3 & -1 \\ 3 + \lambda & -2 & 1 \\ 18 & -5 & -1 \end{vmatrix} = 2\lambda;$$

$$\Delta_w = \begin{vmatrix} 4 & 12 & -1 \\ -1 & 3 + \lambda & 1 \\ 5 & 18 & -1 \end{vmatrix} = -3 + \lambda;$$

$$\Delta_q = \begin{vmatrix} 4 & -3 & 12 \\ -1 & -2 & 3 + \lambda \\ 5 & -5 & 18 \end{vmatrix} = -3 + 5\lambda$$

$x = \frac{\Delta_x}{\Delta'}$; $w = \frac{\Delta_w}{\Delta'}$ și $q = \frac{\Delta_q}{\Delta'}$ · deci: $x = 2\lambda$;

$w = -3 + \lambda$; $q = -3 + 5\lambda$.

Soluțiile sistemului (4) sînt: $(2\lambda, -3 + \lambda, -3 + 5\lambda, \lambda)$. În funcție de parametrul λ necunoscutele — coeficienți pot fi scrise astfel:

$x = 2\lambda$ $\quad v = 3$

$y = -3 + 5\lambda$ $\quad w = -3 + \lambda$

$z = 2\lambda$ $\quad q = -3 + 5\lambda$

$u = \lambda$

restricțiile pentru parametrul λ sînt mult mai puțin severe decît în celelalte două cazuri. Este suficient să se spună că λ trebuie să ia valori întregi, pozitive, mai mari decît 3 (tabela 3).

Tabela 3

VALORILE COEFICIENȚILOR ÎN FUNCȚIE DE PARAMETRUL λ:

λ	x	y	z	u	v	w	q
4	8	17	8	4	3	1	17
5	10	22	10	5	3	2	22
6	12	27	12	6	3	3	27
7	14	32	14	7	3	4	32
8	16	37	16	8	3	5	37
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.

Urmînd același procedeu ca și în cazul anterior, se vor putea forma din nou alte 42 de relații între raporturi:

$\frac{8}{17} \neq \frac{16}{37}$ $\quad \boxed{\frac{8}{8} = \frac{16}{16}}^{**}$ $\quad \boxed{\frac{8}{4} = \frac{16}{8}}^{*}$ $\quad \frac{8}{3} \neq \frac{16}{3}$ $\quad \frac{8}{1} \neq \frac{16}{5}$ $\quad \frac{8}{17} \neq \frac{16}{37}$

$\frac{17}{8} \neq \frac{37}{16}$ $\quad \frac{17}{4} \neq \frac{37}{8}$ $\quad \frac{17}{3} \neq \frac{37}{3}$ $\quad \frac{17}{1} \neq \frac{37}{5}$ $\quad \boxed{\frac{17}{17} = \frac{37}{37}}^{***}$ $\quad \frac{17}{8} \neq \frac{37}{16}$

$\boxed{\frac{8}{4} = \frac{16}{8}}^{*}$ $\quad \frac{8}{3} \neq \frac{16}{3}$ $\quad \frac{8}{1} \neq \frac{16}{5}$ $\quad \frac{8}{17} \neq \frac{16}{37}$ $\quad \boxed{\frac{8}{8} = \frac{16}{16}}^{**}$ $\quad \frac{8}{17} \neq \frac{16}{17}$

$\frac{4}{3} \neq \frac{8}{3}$ $\quad \frac{4}{1} \neq \frac{8}{5}$ $\quad \frac{4}{17} \neq \frac{8}{37}$ $\quad \boxed{\frac{4}{8} = \frac{8}{16}}^{****}$ $\quad \frac{4}{17} \neq \frac{8}{37}$ $\quad \boxed{\frac{4}{8} = \frac{8}{16}}^{****}$

$\frac{3}{1} \neq \frac{3}{5}$ $\quad \frac{3}{17} \neq \frac{3}{37}$ $\quad \frac{3}{8} \neq \frac{3}{16}$ $\quad \frac{3}{17} \neq \frac{3}{37}$ $\quad \frac{3}{8} \neq \frac{3}{16}$ $\quad \frac{3}{4} \neq \frac{3}{8}$

$\frac{1}{17} \neq \frac{5}{37}$ $\quad \frac{1}{8} \neq \frac{5}{16}$ $\quad \frac{1}{17} \neq \frac{5}{37}$ $\quad \frac{1}{8} \neq \frac{5}{16}$ $\quad \frac{1}{4} \neq \frac{5}{8}$ $\quad \frac{1}{3} \neq \frac{5}{3}$

$\frac{17}{8} \neq \frac{37}{16}$ $\quad \boxed{\frac{17}{17} = \frac{37}{37}}^{***}$ $\quad \frac{17}{8} \neq \frac{37}{16}$ $\quad \frac{17}{4} \neq \frac{37}{8}$ $\quad \frac{17}{3} \neq \frac{37}{32}$ $\quad \frac{17}{1} \neq \frac{37}{5}$

şi de data aceasta există tot numai 8 egalităţi care corespund celor 8 cazuri favorabile de calcul stoechiometric ce se pot efectua cu obţinerea unui rezultat exact.

Se poate afirma că ecuaţia scrisă admite un număr enorm de seturi de coeficienţi. De fiecare dată, reacţia chimică poartă amprenta cantitativă a setului de coeficienţi care a egalat-o. Deci, pentru două seturi diferite (setul unu şi setul cinci din tabel), ataşate uneia şi aceleiaşi reacţii chimice, o parte a raporturilor dintre coeficienţi rămîne egală iar alta, nu (8 respectiv 34). Cum probabilitatea de a nu greşi atunci cînd se efectuează la întîmplare calcule stoechiometrice pe o astfel de reacţie este destul de mică, rezultă că neapărat trebuie puse în evidenţă cazurile favorabile şi restricţiile corespunzătoare.

Se ia o altă reacţie chimică care se încadrează în condiţia $X - 2 = Y$ şi se discută folosindu-se experienţa acumulată la primul exemplu. Fie această reacţie:

$$x\mathrm{AI_2(SO_4)_3} + y\mathrm{KIO_3} + z\mathrm{KI} + u\mathrm{H_2O} + v\mathrm{Na_2S_2O_3} = \\ = w\mathrm{AI(OH)_3} + p\mathrm{K_2SO_4} + q\mathrm{Na_2S_4O_6} + m\mathrm{NaI}$$

unde: $X = 9$ (x, y, z, u, v, w, p, q, m)

$Y = 7$ (AI, S, O, K, I, H, Na)

Se scriu egalităţile corespunzătoare:

pentru AI $2\,x = w$

pentru S $3\,x + 2\,v = p + 4\,q$

pentru O $12\,x + 3\,y + u + 3\,v = 3\,w + 4\,p + 6\,q$

pentru K $y + z = 2\,p$

pentru I $y + z = m$

pentru H $2\,u = 3\,w$

pentru Na $2\,v = 2\,q + m$

Ţinînd cont de concluziile anterioare, se alege o necunoscută care să figureze în cît mai multe din relaţiile de mai sus şi apoi se fixează, dacă se face x = 1, se obţine sistemul:

$$\begin{cases} p + 4\,q - 2\,v = 3 \\ 4\,p + 6\,q - 3\,v - 3\,y = 9 \\ 2\,p + 2\,q - 2\,v = 0 \end{cases}$$

Se adună prima ecuaţie cu a treia

$$\begin{cases} p + 4\,q - 2\,v = 3 \\ 4\,p + 6\,q - 3\,v - 3\,y = 9 \\ 2\,p + 2\,q - 2\,v = 0 \\ 3\,p + 6\,q - 4\,v = 3 \end{cases} \qquad (5)$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 4 & -2 & 0 \\ 4 & 6 & -3 & -3 \\ 2 & 2 & -2 & 0 \\ 3 & 6 & -4 & 0 \end{vmatrix} \quad \Delta = a_{24}\,\Gamma_{24} \rightarrow \Delta = a_{24}\,\Delta_{24}$$

$$\Delta_{24} = \begin{vmatrix} 1 & 4 & -2 \\ 2 & 2 & -2 \\ 3 & 6 & -4 \end{vmatrix} = 0$$

Deci, $\Delta = 0$. Un determinant de rang inferior diferit de zero este Δ':

$$\Delta = \begin{vmatrix} 4 & 6 & -3 \\ 2 & 2 & -2 \\ 3 & 6 & -4 \end{vmatrix} = 10$$ Se formează sistemul corespunzător:

$$\begin{cases} 4\,p + 6\,q - 3\,v - 3\,y = 9 \\ 2\,p + 2\,q - 2\,v = 0 \\ 3\,p + 6\,q - 4\,v = 3 \end{cases}$$

se notează $y = \lambda$

$$\begin{cases} 4\,p + 6\,q - 3\,v = 9 + 3\,\lambda \\ 2\,p + 2\,q - 2\,v = 0 \\ 3\,p + 6\,q - 4\,v = 3 \end{cases}$$

$$\Delta_p = \begin{vmatrix} 9 + 3\,\lambda & 6 & -3 \\ 0 & 2 & -2 \\ 3 & 6 & -4 \end{vmatrix} = 18 + 12\,\lambda$$

$$\Delta_q = \begin{vmatrix} 4 & 9 + 3\,\lambda & -3 \\ 2 & 0 & -2 \\ 3 & 3 & -4 \end{vmatrix} = 24 + 6\,\lambda$$

$$\Delta_v = \begin{vmatrix} 4 & 6 & 9 + 3\,\lambda \\ 2 & 2 & 0 \\ 3 & 6 & 3 \end{vmatrix} = 42 + 18\,\lambda$$

Deci: $= \frac{\Delta_p}{\Delta'}$; $q = \frac{\Delta_q}{\Delta'}$; $v = \frac{\Delta_v}{\Delta'}$.

Înlocuind, rezultă:

$$p = \frac{6\lambda + 9}{5}; \quad q = \frac{3\lambda + 12}{5} \quad \text{şi} \quad v = \frac{9\lambda + 21}{5}.$$

Soluţiile sistemului (5) sînt de forma:

$$\left(\frac{6\lambda + 9}{5}, \frac{3\lambda + 12}{5}, \frac{9\lambda + 21}{5}, \lambda\right).$$

Acum se pot scrie expresiile celor 9 necunoscute:

$x = 1$ $\qquad$ $w = 2$

$y = \lambda$ $\qquad$ $p = \frac{6\,\lambda + 9}{5}$

$z = \frac{7\,\lambda + 18}{5}$ $\qquad$ $q = \frac{3\,\lambda + 12}{5}$

$u = 3$ $\qquad$ $m = \frac{12\,\lambda + 18}{5}$

$v = \frac{9\,\lambda + 21}{5}$

Parametrul λ poate să ia orice valori întregi pozitive şi de fiecare dată cînd se obţin coeficienţi fracţionari se înmulţesc toate necunoscutele cu 5. Pentru simplificare, se vor alege cîteva valori ale lui λ, astfel încît

împărțirile să se efectueze exact și, prin urmare, să se obțină direct coeficienții întregi:

Tabela 4

VALORI ALE COEFICIENȚILOR ÎN FUNCȚIE DE PARAMETRUL λ:

λ	x	y	z	u	v	w	p	q	m
1	1	1	5	3	6	2	3	3	6
6	1	6	12	3	15	2	9	6	18
11	1	11	19	3	24	2	15	9	30
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

Folosindu-se cifrele primului și ultimului rînd al tabelei 4 se va putea scrie:

$$A_9^2 = 72$$

$$\frac{1}{1} \neq \frac{1}{11} \quad \frac{1}{5} \neq \frac{1}{19} \quad \overset{***}{\boxed{\frac{1}{3} = \frac{1}{3}}} \quad \frac{1}{6} \neq \frac{1}{24} \quad \overset{*****}{\boxed{\frac{1}{2} = \frac{1}{2}}} \quad \frac{1}{3} \neq \frac{1}{15} \quad \frac{1}{3} \neq \frac{1}{9} \quad \frac{1}{6} \neq \frac{1}{30}$$

$$\frac{1}{5} \neq \frac{11}{19} \quad \frac{1}{3} \neq \frac{11}{3} \quad \frac{1}{6} \neq \frac{11}{24} \quad \frac{1}{2} \neq \frac{11}{2} \quad \frac{1}{3} \neq \frac{11}{15} \quad \frac{1}{3} \neq \frac{11}{9} \quad \frac{1}{6} \neq \frac{11}{30} \quad \frac{1}{1} \neq \frac{11}{1}$$

$$\frac{5}{3} \neq \frac{19}{3} \quad \frac{5}{6} \neq \frac{19}{24} \quad \frac{5}{2} \neq \frac{19}{2} \quad \frac{5}{3} \neq \frac{19}{15} \quad \frac{5}{3} \neq \frac{19}{9} \quad \frac{5}{6} \neq \frac{19}{30} \quad \frac{5}{1} \neq \frac{19}{1} \quad \frac{5}{1} \neq \frac{19}{11}$$

$$\frac{3}{6} \neq \frac{3}{24} \quad \overset{*}{\boxed{\frac{3}{2} = \frac{3}{2}}} \quad \frac{3}{3} \neq \frac{3}{15} \quad \frac{3}{3} \neq \frac{3}{9} \quad \frac{3}{6} \neq \frac{3}{30} \quad \overset{******}{\boxed{\frac{3}{1} = \frac{3}{1}}} \quad \frac{3}{1} \neq \frac{3}{11} \quad \frac{3}{5} \neq \frac{3}{19}$$

$$\frac{6}{2} \neq \frac{24}{2} \quad \frac{6}{3} \neq \frac{24}{15} \quad \frac{6}{3} \neq \frac{24}{9} \quad \frac{6}{6} \neq \frac{24}{30} \quad \frac{6}{1} \neq \frac{24}{1} \quad \frac{6}{1} \neq \frac{24}{11} \quad \frac{6}{5} \neq \frac{24}{19} \quad \frac{6}{3} \neq \frac{24}{3}$$

$$\frac{2}{3} \neq \frac{2}{15} \quad \frac{2}{3} \neq \frac{2}{9} \quad \frac{2}{6} \neq \frac{2}{30} \quad \overset{****}{\boxed{\frac{2}{1} = \frac{2}{1}}} \quad \frac{2}{1} \neq \frac{2}{11} \quad \frac{2}{5} \neq \frac{2}{19} \quad \overset{*******}{\boxed{\frac{2}{3} = \frac{2}{3}}} \quad \frac{2}{6} \neq \frac{2}{24}$$

$$\frac{3}{3} \neq \frac{15}{9} \quad \overset{**}{\boxed{\frac{3}{6} = \frac{15}{20}}} \quad \frac{3}{1} \neq \frac{15}{1} \quad \frac{3}{1} \neq \frac{15}{11} \quad \frac{3}{5} \neq \frac{15}{19} \quad \frac{3}{3} \neq \frac{15}{3} \quad \frac{3}{6} \neq \frac{15}{24} \quad \frac{3}{2} \neq \frac{15}{2}$$

$$\frac{3}{6} \neq \frac{9}{30} \quad \frac{3}{1} \neq \frac{9}{1} \quad \frac{3}{1} \neq \frac{9}{11} \quad \frac{3}{5} \neq \frac{9}{19} \quad \frac{3}{3} \neq \frac{9}{3} \quad \frac{3}{6} \neq \frac{9}{24} \quad \frac{3}{2} \neq \frac{9}{2} \quad \frac{3}{3} \neq \frac{9}{15}$$

$$\frac{6}{1} \neq \frac{30}{1} \quad \frac{6}{1} \neq \frac{30}{11} \quad \frac{6}{5} \neq \frac{30}{19} \quad \frac{6}{3} \neq \frac{30}{3} \quad \frac{6}{6} \neq \frac{30}{24} \quad \frac{6}{2} \neq \frac{30}{2} \quad \overset{********}{\boxed{\frac{6}{3} = \frac{30}{15}}} \quad \frac{6}{3} \neq \frac{30}{9}$$

După cum se observă, există numai 8 egalități și ca atare, sînt favorabile numai 8 posibilități de calcul stoechiometric din cele 72 posibile:

1. $Al_2(SO_4)_3$ în funcție de H_2O
2. $Al_2(SO_4)_3$ în funcție de $Al(OH)_3$
3. H_2O în funcție de $Al(OH)_3$
4. NaI în funcție de K_2SO_4
5. H_2O în funcție de $Al_2(SO_4)_3$
6. $Al(OH_3)$ în funcție de $Al_2(SO_4)_3$
7. $Al(OH)_3$ în funcție de H_2O
8. K_2SO_4 în funcție de NaI

Rezultă că și acum trebuie să se țină seama de restricțiile ce se impun asupra calculului stoechiometric, deoarece probabilitatea de a nu greși, atunci cînd se fac calcule la voia întîmplării este de numai $\frac{8}{72}$.

IV. $\boxed{X-3=Y}$ (Numărul coeficienților depășește cu 3 numărul speciilor atomice). Pentru exemplificare, se va studia următoarea reacție: $xH_2S_2O_3 = ySO_2 + zS + uH_2SO_4 + vH_2S_5O_6 + wH_2O$
unde:

$$X = 6\ (x,\ y,\ z,\ u,\ v,\ w)$$

$$Y = 3\ (H,\ S,\ O)$$

Din condiția impusă că reacția trebuie să respecte legea conservării masei, rezultă următorul sistem:

$$\begin{cases} 2x = 2u + 2v + 2w \\ 2x = y + z + u + 5v \quad \boxed{6} \text{ se face } y = 10 \\ 3x = 2y + 4u + 6v + w \end{cases}$$

Dacă se simplifică prima ecuație cu 2 și se aranjează următoarele două ținînd cont de faptul că „y" s-a fixat, se obține:

$$\begin{cases} u + v - x = -w \\ u + 5v - 2x = -(10 + z) \text{ se notează:} \\ 4u + 6v - 3x = -(w + 20) \end{cases} \qquad \begin{cases} w = \beta \\ 10 + z = \lambda \\ w + 20 = \lambda \end{cases}$$

$$\begin{cases} u + v - x = -\beta \\ u + 5v - 2x = -\lambda \\ 4u + 6v - 3x = -\lambda \end{cases} \qquad \text{Determinantul sistemului: } \Delta = \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 5 & -2 \\ 4 & 6 & -3 \end{vmatrix} = 6$$

$$\Delta u = \begin{vmatrix} -\beta & 1 & -1 \\ -\lambda & 5 & -2 \\ -\lambda & 6 & -3 \end{vmatrix} = 3\beta \qquad \Delta_v = \begin{vmatrix} 1 & -\beta & -1 \\ 1 & -\lambda & -2 \\ 4 & -\lambda & -3 \end{vmatrix} = 5\beta - 2\lambda$$

$$\Delta_x = \begin{vmatrix} 1 & 1 & -\beta \\ 1 & 5 & -\lambda \\ 4 & 6 & -\lambda \end{vmatrix} = 2\,(-\lambda + 7\beta)$$

$$u = \frac{\Delta_u}{\Delta} = \frac{\beta}{2}\,; \quad v = \frac{\Delta_v}{\Delta} = \frac{5\beta - 2\lambda}{6}\,; \quad x = \frac{\Delta_x}{\Delta} = \frac{-\lambda + 7\beta}{3}$$

Sistemul [6] are soluții de forma:

$$x = \frac{-\lambda + 7\beta}{3} \qquad u = \frac{\beta}{2}$$

$$y = 10 \qquad v = \frac{5\beta - 2\lambda}{6}$$

$$z = \lambda - 10 \qquad w = \beta$$

înlocuind aceste valori în ecuația chimică:

$$\frac{-\lambda + 7\beta}{3}\,H_2S_2O_3 = 10\ SO_2 + (\lambda - 10)\ S + \frac{\beta}{2}\,H_2SO_4 +$$

$$+ \frac{5\beta - 2\lambda}{6}\,H_2S_5O_6 + \beta H_2O$$

se pune condiția ca numărul atomilor de hidrogen din membrul stîng să fie egal cu numărul atomilor de hidrogen din membrul drept:

$$2\,\frac{(-\lambda + 7\beta)}{3} = \beta + \frac{5\beta - 2\lambda}{3} + 2\beta$$

prin efectuarea acestei expresii, rezultă că cei doi parametri sînt legați cu ajutorul relației: $\lambda - \beta = 20$. Deci, valorile care se atribuie lui λ și β trebuie să satisfacă această condiție, iar pe de altă parte λ și β trebuie alese în așa fel, încît să nu se obțină coeficienți negativi sau egali cu zero. (Dacă împărțirile nu sînt exacte, atunci se înmulțesc toți coeficienții cu aceeași cantitate, astfel încît să se obțină pentru ei numai valori întregi) (tabela 5).

Tabela 5

VALORILE COEFICIENȚILOR ÎN FUNCȚIE DE PARAMETRI λ ȘI β :

λ	β	Numărul cu care înmulțim pentru a elimina numitorii	Numărul cu care simplificăm coeficienții	x	y	z	u	v	w
60	40	3	10	22	3	15	6	4	12
80	60	3	10	34	3	21	9	7	18
100	80	3	10	46	3	27	12	10	24
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

Maniera de a forma raporturi între coeficienți este cunoscută și ca atare. există posibilitatea de a semnala existența a 30 de relații (fiindcă $A_6^2 = 30$) care pot fi stabilite între aceste raporturi:

$$\frac{22}{3} \neq \frac{46}{3} \quad \frac{22}{15} \neq \frac{46}{27} \quad \frac{22}{6} \neq \frac{46}{12} \quad \frac{22}{4} \neq \frac{46}{10} \quad \frac{22}{12} \neq \frac{46}{24}$$

$$\frac{3}{15} \neq \frac{3}{27} \quad \frac{3}{6} \neq \frac{3}{12} \quad \frac{3}{4} \neq \frac{3}{10} \quad \frac{3}{12} \neq \frac{3}{24} \quad \frac{3}{22} \neq \frac{3}{46}$$

$$\frac{15}{6} \neq \frac{27}{12} \quad \frac{15}{4} \neq \frac{27}{10} \quad \frac{15}{12} \neq \frac{27}{24} \quad \frac{15}{22} \neq \frac{27}{46} \quad \frac{15}{3} \neq \frac{27}{3}$$

$$\frac{6}{4} \neq \frac{12}{10} \quad \boxed{\frac{6}{12} = \frac{12}{24}}^{\,*} \quad \frac{6}{22} \neq \frac{12}{46} \quad \frac{6}{3} \neq \frac{12}{3} \quad \frac{6}{15} \neq \frac{12}{27}$$

$$\frac{4}{12} \neq \frac{10}{24} \quad \frac{4}{22} \neq \frac{10}{26} \quad \frac{4}{3} \neq \frac{10}{3} \quad \frac{4}{15} \neq \frac{10}{27} \quad \frac{4}{6} \neq \frac{10}{2}$$

$$\frac{12}{22} \neq \frac{24}{46} \quad \frac{12}{3} \neq \frac{24}{3} \quad \frac{12}{15} \neq \frac{24}{27} \quad \boxed{\frac{12}{6} = \frac{24}{12}}^{\,**} \quad \frac{12}{4} \neq \frac{24}{10}$$

Există două egalități și acest lucru înseamnă că sînt numai două posibilități favorabile de calcul stoechiometric care se finalizează cu un rezultat corect:

(A) 1. H_2SO_4 în funcție de H_2O
2. H_2O în funcție de H_2SO_4

Dacă s-ar neglija restricțiile de calcul, șansa de a nu greși este $\frac{2}{30}$, iar riscul de a obține rezultate eronate este $\frac{28}{30}$, cum echilibrul șansă — risc este mult deplasat spre acesta din urmă, rezultă că dacă se vor avea în vedere restricțiile respective, riscul va deveni zero (aceasta în ipoteza că reacția chimică ar fi totuși aptă pentru calcul).

Mult mai ușor stau lucrurile dacă din sistemul [6], în urma unor operații simple, se scot valorile lui x, y și z:

$$\begin{aligned} x &= u + v + w \\ y &= \frac{2w - 3\ v - u}{2} \\ z &= \frac{3u - 3v + 2w}{2} \end{aligned} \quad \text{se fixează } u = v = 1 \quad \begin{cases} x = 2 + w \\ y = w - 2 \\ z = w \end{cases}$$

se notează $w = \lambda$ și:

$$\begin{cases} x = 2 + \lambda \\ y = \lambda - 2 \\ z = \lambda \end{cases}$$

aici λ poate lua toate valorile pozitive mai mari decît doi (tabela 6).

Tabela 6

VALORI ALE COEFICIENȚILOR ÎN FUNCȚIE DE λ:

λ	x	y	z	u	v	w
3	5	1	3	1	1	3
4	6	2	4	1	1	4
5	7	3	5	1	1	5
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.

Deci, dacă într-unul din exemplele anterioare fixarea a două necunoscute ducea la un rezultat nu suficient de precis, de data, aceasta făcînd pe $u = v = 1$, calculele decurg mult mai simplu, iar concluziile sînt tot atît de precise ca și atunci cînd parametrii λ și β au intervenit în soluționarea sistemului.

Cele 30 de relații corespunzătoare cifrelor din tabela 6 sînt următoarele:

$$\frac{5}{1} \neq \frac{7}{3} \quad \frac{5}{3} \neq \frac{7}{5} \quad \frac{5}{1} \neq \frac{7}{1} \quad \frac{5}{1} \neq \frac{7}{1} \quad \frac{5}{3} \neq \frac{7}{5}$$

$$\frac{1}{3} \neq \frac{3}{5} \quad \frac{1}{1} \neq \frac{3}{1} \quad \frac{1}{1} \neq \frac{3}{1} \quad \frac{1}{3} \neq \frac{3}{5} \quad \frac{1}{5} \neq \frac{3}{7}$$

$$\frac{3}{1} \neq \frac{5}{1} \quad \frac{3}{1} \neq \frac{5}{1} \quad \overset{xx}{\boxed{\frac{3}{3} = \frac{5}{5}}} \quad \frac{3}{5} \neq \frac{5}{7} \quad \frac{3}{1} \neq \frac{5}{3}$$

$$\overset{x}{\boxed{\frac{1}{1} = \frac{1}{1}}} \quad \frac{1}{3} \neq \frac{1}{5} \quad \frac{1}{5} \neq \frac{1}{7} \quad \frac{1}{1} \neq \frac{1}{3} \quad \frac{1}{3} \neq \frac{1}{5}$$

$$\frac{1}{3} \neq \frac{1}{5} \quad \frac{1}{5} \neq \frac{1}{7} \quad \frac{1}{1} \neq \frac{1}{3} \quad \frac{1}{3} \neq \frac{1}{5} \quad \overset{x}{\boxed{\frac{1}{1} = \frac{1}{1}}}$$

$$\frac{3}{5} \neq \frac{5}{7} \quad \frac{1}{3} \neq \frac{5}{3} \quad \overset{xx}{\boxed{\frac{3}{3} = \frac{5}{5}}} \quad \frac{3}{1} \neq \frac{5}{1} \quad \frac{3}{1} \neq \frac{5}{1}$$

De data aceasta s-ar putea calcula:

1. H_2SO_4, în funcție de $H_2S_5O_6$
2. S, în funcție de H_2O

(B)

3. $H_2S_5O_6$, în funcție de H_2SO_4
4. H_2O, în funcție de S

Cum cele două grupe de posibilități favorabile (A) și (B) nu conțin nici o posibilitate comună, rezultă că o astfel de ecuație chimică este inaptă pentru calculul stoechiometric, (intersecția celor două mulțimi este mulțimea vidă).

Concluzii

În lumina discuțiilor purtate pe seama diferitelor categorii de reacții chimice și ținînd cont de notațiile făcute la timpul respectiv, se poate scrie următoarea relație generală ce există între numărul coeficienților și numărul speciilor atomice care intervin în oricare reacție chimică: $X - n = Y$. Rezultă că

$\boxed{n = X - Y}$ „n" poate lua numai valori întregi, de obicei pozitive și inclusiv valoarea zero, (cazurile pentru care $n < o$ sînt foarte rare. De exemplu:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2CO_3 \cdot \text{Aici } n = -1,$$

dar ținînd cont de faptul că acidul carbonic este un acid instabil, n devine egal cu zero).

1) pentru $n = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$ Reacțiile chimice corespunzătoare acestor situații sînt integral valabile pentru calculul stoechiometric, fără să prezinte nici un fel de restricție.

2) pentru $n = 2$ În acest caz, sfera de valabilitate a unei reacții chimice pentru calculul stoechiometric se micșorează pentru simplul motiv că apar restricții ce trebuie puse în evidență neapărat, cu ajutorul unui studiu amănunțit al relațiilor care există între raporturile dintre coeficienți.

3) pentru $n \geqslant 3$ Reacțiile chimice devin inapte pentru calculul stoechiometric. Deci, folosind formula $n = X - Y$, poate fi determinat „n" și după cum valoarea lui este mai mică, egală sau mai mare ca unu, se poate ști în ce măsură reacția respectivă poate sau nu să fie folosită la efectuarea calculelor stoechiometrice.

Elena Popescu, Adriana Lăzărescu, Galina Mândru

INFLUENȚA IRADIERII ASUPRA COROZIUNII ALIAJELOR DE ZIRCONIU

Materialele folosite în construcția zonei active a reactorilor nucleari răciți și moderați cu apă, pentru teci de elemente combustibile sau tuburi de presiune, trebuie să posede excelente caracteristici mecanice pentru a preveni orice deformare a elementelor combustibile supuse la sarcini importante. De asemenea, să aibă o foarte mică secțiune de captură neutronică, pentru a economisi combustibilul, o conductivitate termică ridicată pentru a permite trecerea unui flux termic mare la traversarea tecii; în sfîrșit, trebuie să prezinte o bună rezistență la coroziune în apă, la temperatură ridicată. Printre metalele cu o bună transparență la neutroni, zirconiul este acela ale cărui proprietăți satisfac cel mai bine cerințele materialelor folosite în construcția reactorilor nucleari.

În reactor, zirconiul este supus acțiunii conjugate a neutronilor și a radiațiilor β și γ. Diferiți autori au studiat influența radiațiilor β și γ și au ajuns la aceeași concluzie: aceste radiații nu influențează rezistența la coroziune a aliajelor de zirconiu în apă, la temperatură ridicată [1, 2].

Lucrarea este un studiu documentar care are drept scop să prezinte sintetic rezultatele cercetărilor privind influența iradierii asupra coroziunii aliajelor de zirconiu în mediu apos.

Efectul neutronilor rapizi

Conform teoriei emise de Harrop și Wanklyn [3], accelerarea coroziunii datorate dozei de neutroni primite de filmul de oxid se face după trei mecanisme:

— creșterea numărului de goluri anionice;
— micșorarea energiei de activare de difuziune;
— fragilizarea filmului de oxid.

Autorii arată că primele două mecanisme sînt fără acțiune sensibilă asupra vitezei de coroziune. Coroziunea poate crește, însă, prin fragilizarea filmului de oxid sau a sistemului constituit din filmul de oxid și metalul adiacent. În acest caz, sub iradiere, faza de tranziție se va produce printr-o creștere în greutate mai mică decît în afara cîmpului de radiații [4].

Numeroase studii [5, 6] au fost întreprinse pentru a determina influența neutronilor rapizi asupra cineticii de coroziune a aliajelor de zirconiu în apă, la temperatură ridicată.

Comportarea la coroziune sub iradiere a aliajelor de zirconiu în apă la fierbere este determinată, în primul rînd, de compoziția lor chimică.

S-a constatat că viteza de coroziune în condiții de iradiere variază cu compoziția aliajelor. În afara cîmpului de radiații, aceasta nu influențează sensibil viteza de coroziune [7]. De asemenea, comportarea la iradiere este influențată de starea inițială a aliajului (tratament termic). Astfel, în cazul aliajelor binare conținînd niobiu, viteza de coroziune este optimă la un tratament de recoacere la 580°C [7].

Alți autori au arătat că iradierea cu neutroni rapizi nu afectează coroziunea aliajelor Zircaloy sudate [8].

Concluzii mai apropiate de realitate se pot obține, însă, prin examinarea tecilor de elemente combustibile care au funcționat în reactor.

Comportarea tecilor de Zircaloy-2 în reactor

Încercările distructive efectuate pe bare de UO_2 întecuite în Zircaloy-2 (reactorul cu apă presurizată de la Shippingport) nu au pus în evidență nici un efect de iradiere asupra coroziunii Zircaloy-2, atît în ceea ce privește grosimea stratului de oxid format, cît și absorbția de hidrogen. Experimentările s-au efectuat timp de 5800 ore, în soluție de LiOH la $pH = 10$, cu un conținut de oxigen redus, temperatura suprafeței tecii fiind de 285°C, iar doza de neutroni rapizi $5{,}8 \cdot 10^{21} n/cm^2$ [5]. Totuși, dacă în aceste condiții coroziunea Zircaloy-2 nu limitează utilizarea sa pentru teci, apar acumulările locale de hidruri în vecinătatea peretelui exterior al tecii, care antrenează formarea amorselor de fisuri (fig. 1, 2).

Separarea incluziunilor de hidruri în vecinătatea peretelui rece este atribuită unui flux termic ridicat ($50\ W/cm^2$) care traversează teaca; această ipoteză a fost confirmată și de H. Coriou pe o teacă de Zircaloy-2, în afară de reactor (fig. 2), răcită cu apă la 330—350°C și traversată timp de 1000 ore de un flux termic de $100\ W/cm^2$ [8]. S-au făcut, de asemenea, în mod regulat, examinări ale barelor combustibile prelevate la fiecare schimbare și s-a constatat că acestea au o comportare satisfăcătoare la coroziune. După aproape 5 ani de expunere (1885 zile) la 280°C, tranziția a fost atinsă la un strat de oxid cu o grosime de 2—3 μ, ceea ce este aproape identic cu rezultatele obținute în afara reactorului. Într-un reactor cu apă presurizată Saxton, barele cu teci din diferite aliaje: Zircaloy-2, Zircaloy-3, Zircaloy-4, introduse în reactor, au fost menținute între 40 și 320 zile, în apă la 340°C (conținut de oxigen sub 0,1 p.p.m.

și conținut de bor 1200—1300 p.p.m., sub formă de acid boric). Tecile au fost traversate de un flux termic de 150 W/cm^2 și supuse unui flux de neutroni rapizi (E > 1MeV) de $7 \cdot 10^{13}$n/cm^2.s, dozele primite ajungînd pînă la 2.10^{21}n/cm^2.

În urma acestor încercări, nu a fost pus în evidență nici un efect al iradierii asupra vitezei de coroziune și asupra procentajului de hidrogen absorbit (20—25%).

Din contră, tecile de Zircaloy-2 ale elementelor combustibile ce au funcționat într-un reactor cu apă la fierbere (Vallecitos) examinate prin micrografie după iradiere (de la 9—170 zile) au suferit o creștere a vitezei de coroziune. Condițiile de lucru au fost: fluxul termic 50—100 W/cm^2, conținutul de oxigen al apei 0,25 p.p.m.; dozele de neutroni rapizi primite de aliaj au variat între 10^{19} și 10^{21}n/cm^2.

Coroziunea apoasă a aliajelor de zirconiu în pile

Printre studiile consacrate efectelor iradierii asupra coroziunii aliajelor de Zirconiu se reținurmătoarele încercări [5]:

— în reactorii DIDO și PLUTO la U.K.A.E.A. (Anglia);

— în bucla G7 a reactorului E.T.R. la National Reactor Testing Station, la Idaho (S.U.A.);

— în reactorii EL_3 și OSIRIS la C.E.A. (Saclay-Franța).

Încercări efectuate în Anglia

Încercările s-au efectuat în fiole de silice în vapori, sub presiunea de 35 kg/cm^2, la temperaturi de 350—600°C, sub un flux de neutroni rapizi de 10^{11}n/cm^2.s pe trei aliaje de zirconiu [9]: Zircaloy-2; Zr-Nb 2,5%; Zr-Cu 0,5%.

Efectul iradierii asupra coroziunii s-a observat între 400 și 500°C. Același efect este observat la 340°C în vapori pe Zircaloy-2, dar sub un flux de neutroni mult mai intens (3.10^{13}n/cm^2.s).

Durata de expunere înainte de tranziție a fost redusă de 8 ori și cinetica de post-tranziție multiplicată cu același factor 8. Creșterea în greutate la punctul de tranziție a fost aceeași în toate cazurile, pe eșantioane iradiate ca și pe eșantioane neiradiate: absorbția hidrogenului nu a fost modificată sub iradiere.

Noi experiențe realizate de aceiași autori [1] într-o buclă cu circulație de vapori la 300, 340 și 450°C pe Zircaloy-2 și aliajul Zr-Nb 2,5% în reactorii DIDO și PLUTO au dus la rezultate puțin diferite.

Pentru același flux de neutroni rapizi, efectul iradierii este maxim la 300°C și devine neglijabil la 450°C, ceea ce este în contradicție cu încercările precedente. Autorii presupun că divergențele provin de la poziția defectuoasă a termocuplelor în prima experiență. Pentru aceeași temperatură, efectul crește cu intensitatea fluxului de neutroni și nu devine apreciabil decît la 2.10^{12}n/cm^2.s.

Existența oxigenului sau hidrogenului în vapori nu afectează sensibil coroziunea în cîmp de radiații.

Fig. 1. Segregare de hidruri în peretele tecii de Zircaloy-2 a unui element combustibil în vecinătatea fetei exterioare mai reci.

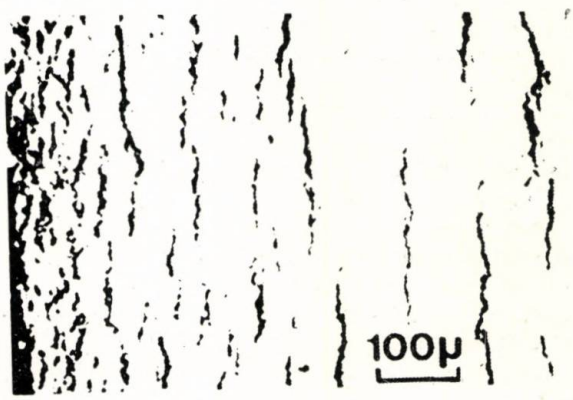


Fig. 2. Segregare de hidruri în peretele unui tub de Zircaloy-2, traversat de un flux termic de 100 W/cm^2. în afară de reactor.

Studii efectuate în S.U.A. (reactori ETR)

În bucla G_7 a reactorului ETR au fost realizate mai multe serii de încercări ale diferitelor aliaje de zirconiu.

Eșantioanele au fost dispuse în cadrane montate pe un suport special, apa circulînd cu o viteză de 3 m/s. Intensitatea fluxului de neutroni rapizi a fost de $5 \cdot 10^{12}$—10^{14}n/cm^2.s în lungul suportului. Lichidul de răcire ajunge în buclă la un interval de o secundă sau un minut după ieșirea din inima reactorului. Primele rezultate obținute la 290°C în LiOH la pH = 10 (O_2 = 1 p.p.m.) au demonstrat că creșterile în greutate ale eșantioanelor de Zircaloy-2 la diferite grade de ecruisare sînt de 10 ori mai mari sub iradiere decît în afara reactorului [10]. Efectul expunerii în neutroni rapizi echivalează cu expunerea în vapori la 400°C. Există concordanță între creșterea în greu-

tate și grosimea stratului de oxid. Nu s-a observat nici o creștere a procentajului de hidrogen absorbit.

Autorii consideră că efectul sensibil al fluxului se situează între 10^{12} și 10^{13} n/cm^2. s. Peste acest flux se atinge saturația, iar sub această valoare iradierea nu are nici un efect asupra coroziunii.

S-au efectuat studii similare și pe alte aliaje de zirconiu: Zircaloy-4, Zircaloy-2, fără nichel, Zr-Nb 3% Sn 1% pentru durate de expunere, ajungînd pînă la 264 de zile în soluție de LiOH (pH = 10, O_2 = 0,1 p.p.m). Pentru aceste aliaje se regăsește un efect al iradierii asemănător celui pentru Zircaloy-2. Totuși, pentru aceleași condiții, creșterea în greutate este de 2 ori mai mică în apă cu conținut mic de oxigen (fig. 3), dar, în același timp, procentajul de hidrogen absorbit este dublu [5].

Johnson [11] a experimentat în aceeași buclă aliajul Zircaloy-2 preoxidat 3 zile în apă la 300°C, în soluție de LiOH la pH = 10 și 290°C. S-a observat o influență pronunțată a iradierii asupra coroziunii (fig. 4).

Nu s-a observat efectul de saturare al fluxului între 10^{13} și 10^{14} n/cm^2.s menționat în experiențele anterioare. Din contră, în mediu de NH_4OH (pH = 10, O_2 = 0,05 p.p.m.) coroziunea aliajelor Zircaloy-2, Zircaloy-4, Zr-Nb 3% — Sn 1% în stare decapată nu a fost modificată de un flux de neutroni rapizi de 10^{14}n/cm^2.s.

Este interesant faptul că, în aceste încercări, probele montate în bucla G_7, dar în afară de reactor, au aceeași cinetică de coroziune cu proba din bucla martor. În figurile 5 și 6 s-a pus în evidență micrografic aspectul stratului de oxid pe eșantioane, în afară de flux și sub flux neutronic.

Influența iradierii asupra coroziunii nu este, deci, datorată unei modificări radiolitice a mediului. În plus, Zircaloy-2 preiradiat, apoi expus la 400°C și 100 kg/cm^2 în vapori în afară de reactor, are o comportare asemănătoare cu același metal iradiat [10].

În alte experimentări s-au făcut măsurători pe probe preiradiate, pentru a determina dacă influența iradierii asupra coroziunii se manifestă asupra filmului oxidic sau asupra substratului metalic. Rezultatele arată că accelerarea coroziunii rezultă din iradierea metalului substrat și, pentru ca aceasta să aibă loc, este necesară prezența oxigenului dizolvat [12, 13].

Examenul micrografic pe eșantioanele iradiate și pe probele martor corodate în afara fluxului a demonstrat existența unui strat de oxid regulat, aderent, a cărui grosime este practic uniformă (fig. 7, 8). Precipitatele de deuteruri sînt mai fragmentate și mai abundente în cazul eșantioanelor corodate sub flux neutronic [6, 14].

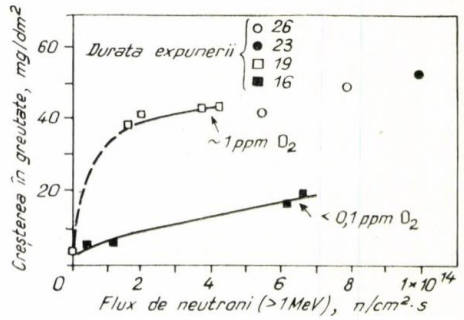


Fig. 3. Influența oxigenului dizolvat și a fluxului de neutroni rapizi asupra coroziunii Zircaloy-2 în soluție de LiOH (pH = 10) la 290°C.

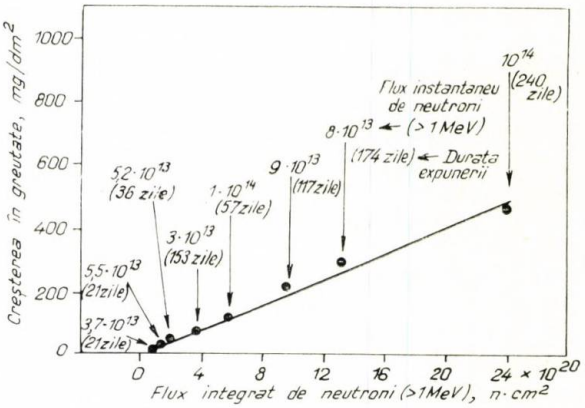


Fig. 4. Coroziunea Zircaloy-2 în soluție de LiOH la pH 10, 290°C pentru diferite fluxuri de neutroni rapizi.

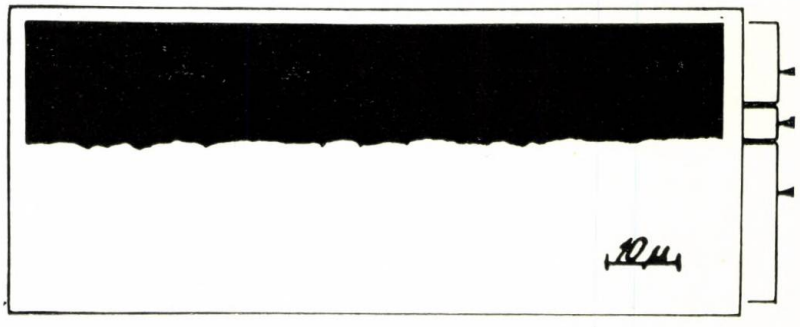


Fig. 5. Aspectul micrografic al stratului de oxid (eșantion în afară de pilă).

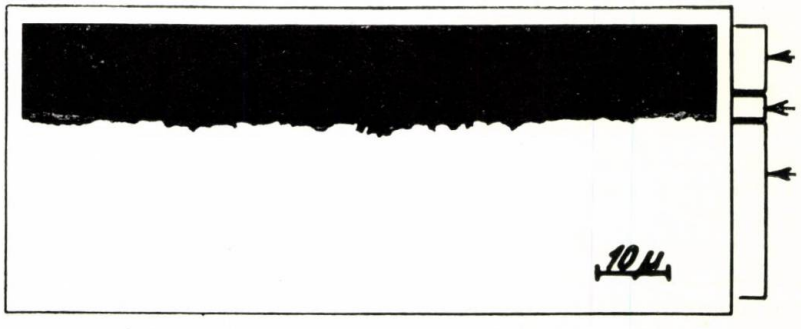


Fig. 6. Aspectul micrografic al stratului de oxid (eșantion sub flux neutronic).

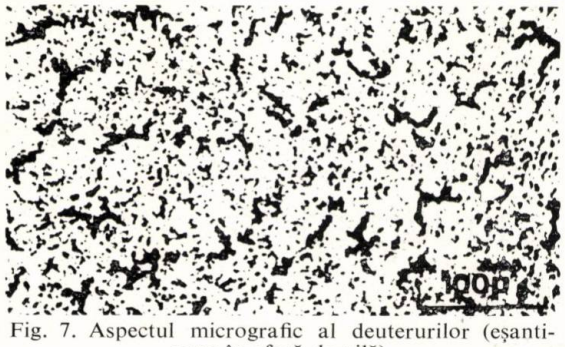


Fig. 7. Aspectul micrografic al deuterurilor (eşantioane în afară de pilă).

Fig. 8. Aspectul micrografic al deuterurilor (eşantioane sub flux neutronic).

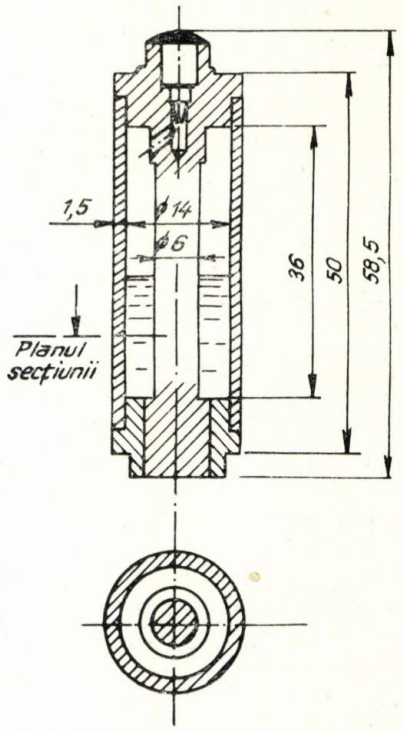


Fig. 9. Microautoclavă din Zircaloy-2 utilizată în reactorul EL3.

Studii efectuate în Franţa

Influenţa iradierii cu neutronii rapizi s-a studiat în reactorul EL 3 [15]. Pentru aceste încercări, s-au utilizat microautoclave din Zircaloy-2 (fig. 9), ale cărei părţi tubulare constituie eşantioanele.

Condiţiile experimentale au fost următoarele:

— flux instantaneu de neutroni rapizi: $1{,}9 \cdot 10^{12}$ n/cm^2 · s;

— flux integral de neutroni rapizi: $0{,}6 \cdot 10^{20}$n/cm^2;

— soluţie de LiOH, pH = 10 la 20°C (apă grea);

— conţinut iniţial de O_2 mai mic decît 0,1 mg/l;

— temperatura 350°C;

— durata 370 zile.

Un examen micrografic efectuat la sfîrşitul încercărilor a pus în evidenţă, pe eşantioanele iradiate şi pe probele martor corodate în afară de flux, existenţa unui strat de oxid regulat şi aderent, a cărui grosime a fost practic uniformă.

S-au făcut alte experimentări în apă demineralizată, la 350°C, $O_2 < 0{,}1$ mg/kg, în pila OSIRIS, timp de 120 zile, sub un flux de neutroni rapizi de $2 \cdot 10^{13}$ n/cm^2 · s sau flux integral de $2 \cdot 10^{20}$ n/cm^2, în microautoclave. S-a observat că oxidarea eşantioanelor iradiate este cu puţin mai accentuată decît a probelor corodate în afară de pilă, fără a depăşi factorul 2. La o doză integrală de 3 ori mai mică şi la un flux instantaneu de 10 ori mai slab nu s-a înregistrat o influenţă a iradierii asupra coroziunii.

Concluzii

În general, rezultatele citate în literatură, privind influenţa iradierii asupra coroziunii aliajelor de zirconiu, sînt contradictorii. Principalele cauze constau în dificultăţile de experimentare în pile, ceea ce necesită dispozitive foarte diferite: buclă presurizată cu circulaţie de lichid, incintă statică sub presiune mare sau mică sau chiar buclă cu circulaţie de vapori.

În plus, condiţiile de mediu, de flux, de temperatură, starea suprafeţei eşantioanelor (polisată mecanic, decapată sau preoxidată la temperatură mai mare sau mai mică) variază, în general, la diferite experimentări. Există, totuşi, anumite puncte de vedere comune:

— acţiunea exclusivă a neutronilor rapizi nu este suficientă pentru a mări cinetica de coroziune, deoarece pentru un flux suficient de mare ca 10^{14} n/cm^2 · s şi pentru doze integrale de ordinul 10^{21} n/cm^2 are loc o accelerare a coroziunii numai în anumite medii;

— acţiunea iradierii nu este totuşi sensibilă, decît începînd de la o intensitate a fluxului de neutroni rapizi de ordinul $5 \cdot 10^{12}$—10^{13} n/cm^2;

— conţinutul de oxigen, în mediu agresiv, chiar dacă nu modifică coroziunea aliajelor de zirconiu în afară de pilă, va avea un efect important sub iradiere, cinetica de coroziune fiind net mai ridicată în apă, în prezenţa oxigenului, chiar pentru cantităţi mai mici decît cîteva zecimi de p.p.m.;

— absorbţia hidrogenului va fi mărită sub iradiere chiar cînd mediul este sărac în oxigen.

Bibliografie

1. Asher, R. C., Electrochem. Technol., **4**, 1966, p. 231.
2. Harropp, P. J., J. Nuclear Materials, **16**, 1965, p. 290.
3. Harrop, P. J. şi Wanklyn, J. N., J. Nuclear Materials, **22**, 1967, p. 350.
4. Coriou, H., Grall, L., Pelras, M. şi Salesse, M. Extrait des Comptes rendus des séances de l'Academie de Sciences 14. Sept. 1964.
5. Blanchet, J., Rapport CEA no. 139, juillet-août, 1969, p. 47.
6. Blanchet, J., Coriou, H., Grall, L., Monhot, R. şi Pelras, M. J. Nuclear materials, **22**, 1967, p. 22.
7. Amaev, A. D., Anisimova, J. M., Niculina, A. V., Sedova, A. V., Conference on the Proceful uses of atomic Energy, Geneva Switzerland, 6—16 sept. 1971.
8. Coriou, H., Corrosion et Anticorrosion, **14**, 1966.
9. Asher, R. C., Cox, B., Proc. IAEA, Conference on corrosion of reactor materials. Salzburg, Juin **209**, 1962.
10. Bürns, W. A., Pacific Northwest Lab. Rapport, BNWL **88**, 1965.
11. Johnson, Jr. A. B. şi Irvin, J. E. BNWL **463**, 1967.
12. Evans, D. G. AECL 1566, Ontario, iulie 1962.
13. Davis, R. J., J. Electrochem. Soc. **114**, 1967, p. 124.
14. Kneppel, D. S. şi Magel, T. T. Report MII 1092, 21.4.1952.
15. Blanchet, J., Coriou, H. şi Grall, L., J. Nuclear Materials, **22**, 1967, p. 55.

Determinarea fosforului anorganic intraeritrocitar

Avînd în vedere relaţiile existente între cantitatea de fosfor anorganic intraeritrocitar şi procesele metabolice de la acest nivel, cît şi concluziile ce se pot trage din valoarea parametrului determinat cu privire la sensul evoluţiei în cinetica acestor procese, autorii şi-au propus să studieze posibilitatea dozării în microprobe a fosforului anorganic, folosind metoda clasică bazată pe formarea albastrului de molibden prin intermediul heteropoliacizilor molibdenului cu fosforul [1—4, 10—14]. Autorii menţionează că intensitatea coloraţiei complexului format este în funcţie de concentraţia fosforului, de natura reactivului reducător şi de *p*H-ul mediului [5, 6, 14].

Partea experimentală

Aparatură. S-a folosit un spectrofotometru de tip Spekol Carl Zeiss Jena şi cuve cu grosime de strat de 0,5 cm. Citirile se fac la 660 nm [8, 4].

Reactivi

— N-Butanol pentru cromatografie (E. Merck) din care s-a preparat o soluţie de 5% în apă bidistilată.

— Heparină fiole a 5000 U.I. (BIOFARM)

— Acid tricloracetic (TCA) (p.a. E. Merck), din care s-a preparat o soluţie 10% folosind ca solvent apă-butanol 5%.

— Acid sulfuric p.a. 92%, d = 1,83 (U.C.B. — Belge) din care s-au preparat soluţii 5 N.

— Molibdat de amoniu (p.a. E. Merck) din care s-a preparat soluţie 2,5% în apă bidistilată.

— Fosfat bipotasic (p.a. E. Merck) din care s-a preparat etalonul standard (1 mg P/ml), necesar trasării curbei de etalonare.

— Acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic (p.a. SERVA Fein-biochemica Heidelberg).

— Bisulfat de sodiu (p.a. SERVA Feinbiochemica Heidelberg).

— Sulfit de sodiu (p.a. E. Merck).

Notă: Reactivul reducător a fost preparat la nevoie sub formă de soluţie 2,5% dintr-o pulbere stoc cu următoarea compoziţie [1]:

0,2 g acid 1-amino-2-naftol-4-sulfonic
1,2 g bisulfit de sodiu
1,2 g sulfit de sodiu

Modul de lucru. Sînge uman recoltat pe heparină (10 U.I./ml sînge) se centrifughează imediat după prelevare timp de 15 min la 900 g. În micrometodă se folosesc 0,2 ml masă eritrocitară ce se hemolizează în 2,5 ml apă-butanol 5%. Deproteinizarea se efectuează cu 1,8 ml soluţie TCA 10% [15—19]. O alicotă de 2,9 ml din supernatantul obţinut în urma centrifugării probelor (15 min la 900 g) este acidulată cu 1 ml H_2SO_4 5 N.

Se adaugă apoi un ml molibdat de amoniu 2,5% şi se omogenizează. Se pipetează în fiecare probă 0,1 ml reactiv reducător 2,5% în aşa fel încît din momentul adăugării reactivului pînă la citirea extincţiei probelor la fotometru (660 mm) să se scurgă exact un interval de 10 min, interval riguros respectat pentru fiecare dozare a probei, a martorului sau a etaloanelor. Acest timp este necesar pentru a favoriza formarea complexului albastrului de molibden în aceleaşi condiţii de reacţie.

Curba de etalonare a fost efectuată dintr-o soluţie standard de fosfat bipotasic cu un conţinut de 1 mg P/ml. Se menţionează că seriile de diluţii efectuate în domeniul de la 10^{-2} —10^{-3} mgP/ml din soluţia standard au conţinut soluţie TCA 10% şi apă-butanol 5% (în aceleaşi proporţii ca şi în probe). Curba de etalonare obţinută este o dreaptă ce respectă legea lui Lambert-Beer. În mod identic au fost determinate fosforul anorganic seric [20—23], pentru fiecare probă în parte. Valorile obţinute alături de cantitatea de plasmă restantă intraeritrocitară existentă după centrifugare au servit la calcularea cantităţii totale de fosfor anorganic intraeritrocitar [26]. Rezultatele au fost prelucrate utilizînd parametrul Student *t* conform unui prag de semnificaţie de 1% [27—30] *.

Rezultate şi discuţii

Micrometoda prezentată oferă posibilitatea determinării fosforului în probe de 0,2 ml masă eritrocitară. Butanolul folosit sub formă de soluţie 5% determină grăbirea hemolizei eritrocitelor.

Păstrarea reactivului reducător în stoc sub formă de pulbere solidă permite o conservabilitate bună [11]. Prepararea instantanee a cantităţii necesare de soluţie 2,5% din această pulbere (calculată pentru numărul de probe supuse analizei) asigură păstrarea condiţiilor de reacţie identice şi reproductibilitate bună, ori de cîte ori se face dozarea fosforului în microprobe eritrocitare. La reproductibilitatea bună

* Operaţiile matematice necesare calculului au fost efectuate cu ajutorul unui calculator de birou tip Felix CE-32. Calculatorul Felix CE-32 ne-a fost pus la dispoziţie de către Catedra de electronică, automatică şi maşini electrice a Institutului Politehnic Timişoara (şef de catedră prof. dr. ing. Pop Eugen).

a micrometodei propuse participă şi respectarea riguroasă a intervalului de timp scurs de la adăugarea reactivului reducător şi pînă la citirea extincţiilor probelor la spectrofotometrul Spekol.

Verificarea micrometodei a fost făcută prin determinarea fosforului anorganic intraeritrocitar la un număr de 17 persoane adulte sănătoase. Media valorilor analitice obţinute a fost de $4{,}31 \pm 0{,}62$ mg P/100 ml eritrocite.

Ea se înscrie între rezultatele citate în literatură [24, 25].

Concluzii

Din studiul efectuat rezultă următoarele:

Se recomandă utilizarea soluţiei butanolice pentru obţinerea hemolizatului eritrocitar;

Este necesară păstrarea reactivului reducător 1-amino-2-naftol-4-sulfonic şi bisulfit de sodiu sub formă solidă.

Prepararea soluţiei de reactiv reducător trebuie efectuată înainte de folosire, în cantitatea calculată şi necesară, în funcţie de numărul probelor de analizat.

Este necesar ca timpul scurs de la adăugarea reactivului reducător pînă în momentul citirii la fotometru să fie exact 10 min

Bibliografie

1. Fiske, C. H., Subbarow, I., J. Biol. Chemistry **66**, 1925, p. 375.
2. Fiske, C. H., Subbarow, I., J. Biol. Chemistry **81**, 1929, p. 629.
3. West-Knight, J., Analyst **5**, 1880, p. 195 (citat de: 4, p. 1015.
4. Kakac, B. und Vejdelek, Z., Handbuch der Kolorimetrie **III**, p. 1014—1048 Ed. 1966.
5. Jean, M., Chim. Analytique **37**, 1955, p. 125 şi 163.
6. Sims R. P., A., Analyat **86**, 1961, p. 584.
7. Cartier, P., Chedru, J., Baudequin, P., Bull. Soc. Chim. Biol. **41**, 1959, p. 525.
8. Bloch-Frankenthal, I., Biochem. J. **57**, 1954, p. 87.
9. Lecoq, R., Manuel d'Analyses medicales, 1981, p. 1662, Ed. J. Doin Paris 1969.
10. Colowick, S. und Kaplan, N. O., Methods in Enzimology, **III**, p. 843 Ed. Academic Press New-York, 1957.
11. Rappaport, S. M. und Raderecht, H. J., Physiologisch—Chemisches praktikum. Veb. Verlag Volk und Gesund. 1969, p. 180.
12. Gros, I., Klock, H., Chimie analitică **2**, 1972, p. 98.
13. Duval, L., Chimie Analytique **45**, 1962, p. 237.
14. Baginski, E., Zak, B., Chim. Acta **5**, 1960, p. 834.
15. Born, G. V. R., Biochem. J. **69**, 1958, p. 695.
16. Korzenovsky, M., Werkman, C. H., Biochem. J. **57**, 1954, p. 343.
17. Lowry, O. H., Lopez, J. A., J. Biol. Chemistry **162**, 1946, p. 421.
18. Schneider, W. C., J. Biol. Chemistry **161**, 1945, p. 293.
19. Doose, H., Z. Ges. exp. Exp. Med. **131**, 1959, p. 646.
20. Dresel, E. I. B., Biochem. J. **54**, 1953, p. 654.
21. Mitchell, P., Hoyle, J., J. Gen. Microbiol. **5**, 1951, p. 966.
22. Turner, J. F., Biochem. J. **67**, 1957, p. 450.
23. Helve, O., Acta Med. Scand. **125**, 1946, p. 505.
24. Gabrio, B. W., Donohue, D. M., Gross, E. Arch. Ges. Physiol. **266**, 1958, p. 528.
25. Ancusa, M., Moise, Gh., Nistor, F. Îndreptar de lucrări practice şi stagii de medicina socială şi biostatistică. Fasc. 1 Lito I.M.T. 1970.
26. Mureşan, P. Metode matematice în clinică. Laboratoare, Ed. Medicală Bucureşti, 1963.
27. Rottenberg, Fl., Nagy, I., Plauchithiu, M. G., Mihalas, Gh., Binzaru, T. Lucrări practice de biofizică Lito I.M.T. 1969.
28. Steinbach, I., Prelucrarea statistică în medicină şi biologie. Ed. Acad., RSR. Bucureşti, 1961.
29. Tănăsescu, Gh., Muste, A. Fiziologia normală şi patologică U.S.S.M. Bucureşti, **18**, nr. 6, 1972, p. 525.

▲ ▲ ▲

D. N. Todor

Determinarea talcului cu ajutorul metodelor termice de analiză

Caracteristicile tehnico-economice ale talcului / $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ /, ca materie primă întrebuinţată în diferite sectoare industriale, sînt determinate de gradul de puritate sub care apare el în zăcămînt şi de natura mineralelor accesorii cu care se găseşte asociat. Din punct de vedere genetic, talcul este un produs de transformare hidrotermală a rocilor ultrabazice, bogate în magneziu. De aceea, el se găseşte asociat cu oxizi de tip spinel; /$(Mg,Fe)(Cr,Al,Fe)_2O_4$ /, cu carbonaţi bazici-hidrataţi sau neutri de magneziu şi calciu; artinit / $Mg_2(CO_3)(OH)_3 \cdot 3H_2O$ /, hidromagnezit / $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ /, magnezit / $MgCO_3$ /, dolomit / $MgCa(CO_3)_2$, calcit / $CaCO_3$ / şi cu bioxid de siliciu / SiO_2 /.

Pe de altă parte, structura cristalină a talcului este foarte asemănătoare cu cea a pirofilitului / $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ /, cu care se găseşte de multe ori asociat. Deosebirile care apar constau numai în faptul că în structura talcului cationii de Mg^{2+} avînd numărul de coordinaţie şase, ocupă toate locurile dintre reţelele plan-hexagonale ale / Si_4O_{10} /, pe cîtă vreme cationii de Al^{3+} ocupă numai două treimi în structura pirofilitului. La varietăţile de minerale cu compoziţie intermediară talc-pirofilit are loc, după cîte se pare, o pătrundere periodică a pachetelor magneziene sau aluminoase unele în altele; aceste interpătrunderi sînt influenţate de raportul talc-pirofilit.

Toate aceste asociaţii paragenetice de minerale, precum şi prezenţa în unele cazuri, a mineralelor argiloase-cloritice, fac ca după datele analizelor chimice procentuale determinarea cantitativă a talcului să fie neconcludentă. Pentru îndepărtarea acestui

impediment, metodele termice de analiză, s-au dovedit suficient de precise în vederea determinării talcului în astfel de cazuri. Aceste determinări au ca bază proprietatea talcului de a elimina din structura sa, sub acțiunea energiei termice, grupele OH, în urma cărui fapt proba analizată va suferi o variație negativă de masă.

În linii generale, problemele care se ridică în vederea determinării conținutului de talc într-o probă oarecare, prin metodele termice de analiză sînt, pe de o parte, de a selecționa efectul termic propriu talcului, iar pe de altă parte, de a îndepărta mineralele accesorii care dau transformări termice ce se suprapun peste ale talcului. Urmărirea analitică a acestor determinări a fost făcută cu ajutorul unei instalații instrumentale complexă de analiză termică, de tip „derivatograf", care pe aceeași probă și în aceeași unitate de timp a înregistrat automat curbele termice *ATD*, *TG* și *TGD*. Lucrările experimentale au fost conduse menținîndu-se constanți următorii parametri: viteza de creștere a temperaturii în cuptor fiind de 10°C / min, sistemul de termocuplu diferențial din Pt-Pt-Rh, atmosfera din cuptor a fost a mediului ambiant, locașul pentru probe de tip creuzet metalic.

Comportarea termoanalitică a talcului și a mineralelor accesorii

Din multitudinea de date analitice existente în literatură și centralizate de către: Duval [1], Meckenzie [2], Smothers și Yao-Chiang [3], Todor [4] etc., rezultă că talcul prezintă pe curbele termice un singur efect endotermic însoțit de o pierdere de masă, situat în domeniul

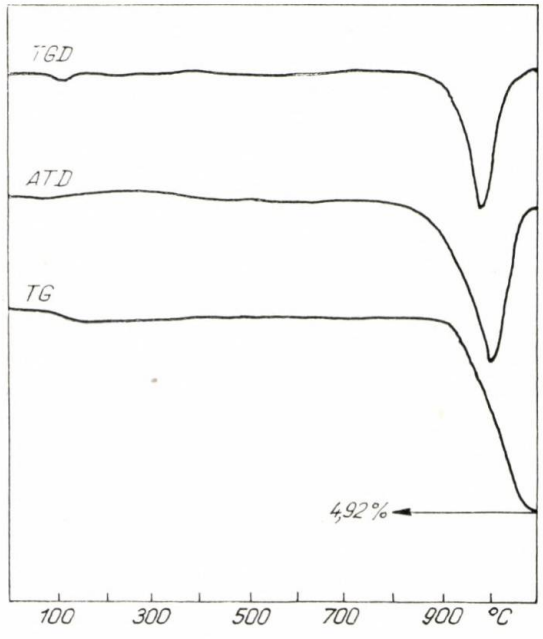


Fig. 1. Curbele termice ale unei probe monominerale de talc.

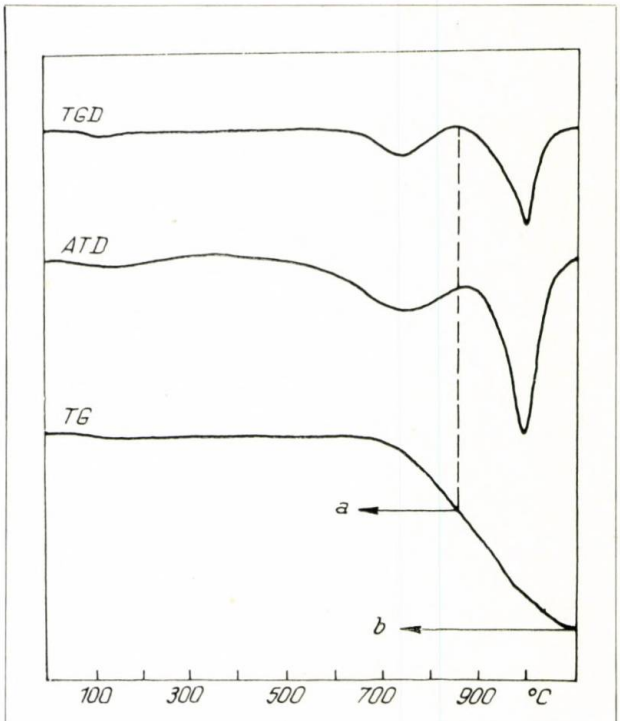


Fig. 2. Curbele termice ale unui amestec natural de talc-pirofilit:

a — eliminarea grupelor OH din rețeaua pirofilitului; *b* — eliminarea grupelor OH din rețeaua talcului.

de temperatură 900—1100°C (fig. 1). Acest efect termic, specific talcului, este superior ca domeniu de temperatură aproape tuturor mineralelor accesorii, excepție făcînd numai calcitul și dolomitul. Astfel, în cazul talc-pirofilit, eliminarea grupelor OH din rețeaua pirofilitului are loc între 650 și 800°C, ceea ce face ca pe curbele termice să apară două domenii termoanalitice bine definite, unul al pirofilitului, iar celălalt al talcului (fig. 2). Prin măsurarea pierderilor de masă, care au loc în urma celor două deshidroxilări se poate determina cu o precizie bună conținutul în cele două minerale.

În cazul cînd proba analizată conține carbonați de magneziu de tipul artinit-hidromagnezit-magnezit, descompunerea termică a acestor carbonați are loc sub 700°C, ceea ce nu influențează, nici în acest caz, domeniul termoanalitic al talcului (fig. 3).

Mineralele de tipul oxizilor sau mineralele argiloase-cloritice, de asemenea nu produc interferențe, în special pe curbele care dau variațiile de masă. Mineralele argiloase produc o influență oarecare pe curba *ATD*, ca urmare a unor reorganizări structurale ale lor la temperaturi ridicate de peste 800°C, dar aceste reorganizări structurale nu sînt însoțite de variații de masă (fig. 4).

Mineralele care produc cele mai pronunțate interferențe, cînd se găsesc alături de talc, sînt dolomitul și calcitul. Acești doi carbonați, avînd temperatura de descompunere aproape de a talcului, efectele lor termice se vor suprapune parțial, ceea ce va duce la neutilizarea curbelor termice de pierdere de masă în scopuri cantitative (fig. 5 curba *a*). Totuși, aceste

interferenţe cauzate de dolomit şi calcit pot fi îndepărtate cu destul de mare uşurinţă, tratîndu-se proba în prealabil analizării ei cu acid clorhidric.

Din încercările de laborator, efectuate pe probe monominerale de talc, precum şi pe amestecuri sintetice de talc cu carbonaţi, tratamentul cu acid clorhidric nu are nici o influenţă sesizabilă asupra structurii talcului, după cum se poate vedea şi din figura 5 curbele *b*. De fapt, acest tratament cu acid îşi găseşte o aplicabilitate pe scară industrială în instalaţiile de înobilare a talcului.

Metodologia de lucru

Proba ce urmează a fi analizată se mojarează fin, pînă ce la pipăire nu se simte nici un fel de granulaţie. Din proba astfel pregătită se face o primă determinare termică, luîndu-se în lucru o cantitate bine definită de probă. În acest caz se obţin curbele termice ale probei primare şi totodată se determină şi pierderea totală de masă pe care a suferit-o proba. Din interpretarea analitică a acestor curbe se trag o serie de concluzii asupra mineralelor accesorii prezente în probă şi, în special, dacă proba conţine dolomit sau calcit.

În cazul cînd proba analizată nu prezintă nici un mineral ale cărui efecte termice se suprapun peste ale talcului, se măsoară în m.m. pierderea totală de masă pe curba *TG* şi cea corespunzătoare talcului, şi prin

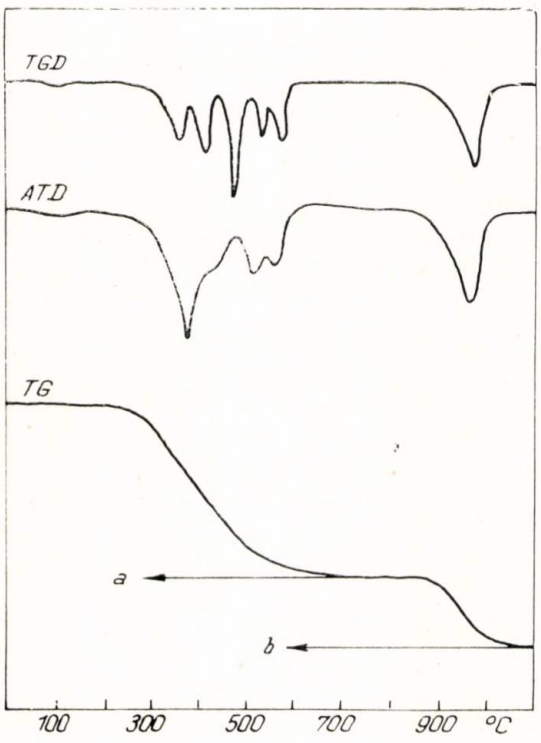


Fig. 3. Curbele termice ale unui amestec natural de talc-hidromagnezit:
a — descompunerea hidromagnezitului; *b* — eliminarea grupelor OH din reţeaua talcului.

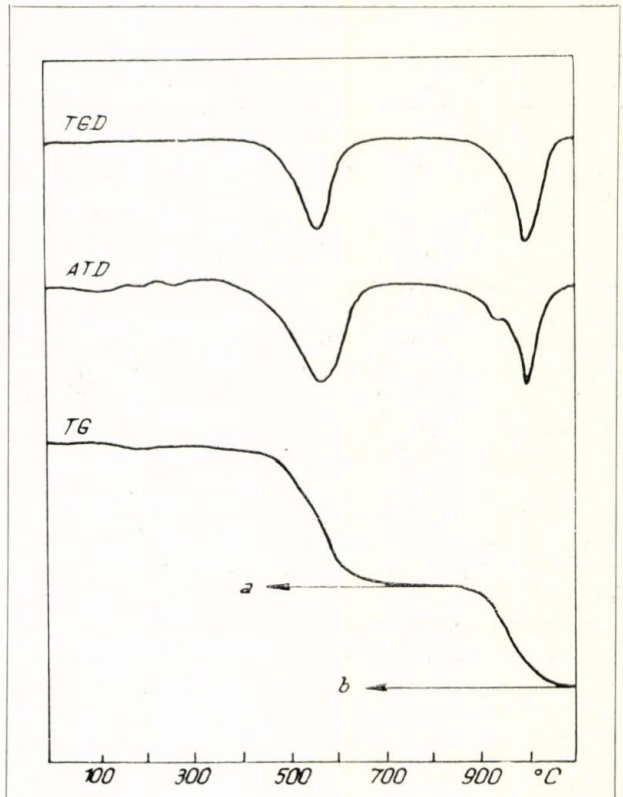


Fig. 4. Curbele termice ale unui amestec de talc-caolinit.

calcul se determină conţinutul de talc, aplicîndu-se următoarele formule:

$$y = \frac{b \cdot x}{a}\ ;\ \text{conţinutul de talc la } \% = \frac{y \cdot 100}{4{,}763}$$

în care:

- x este pierderea totală de masă a probei, exprimată procentual;
- y — pierderea de masă corespunzătoare talcului, exprimată procentual;
- a — pierderea totală de masă măsurată în m.m. pe curba *TG*;
- b — pierderea de masă corespunzătoare talcului în m.m. pe curba *TG* 4,763 este conţinutul teoretic procentual de grupe OH eliminate din reţeaua talcului sub formă de molecule de apă.

În cazul cînd proba analizată conţine dolomit sau calcit, se ia într-un pahar de formă înaltă o cantitate cunoscută de probă, între 2 la 5 g, în funcţie de conţinutul de carbonaţi. Proba din pahar se umezeşte cu apă, şi apoi se tratează cu o soluţie de 5% HCl; adăugarea acidului se face în porţiuni mici, pînă ce proba nu mai produce efervescenţă, în final se adaugă un exces de circa 10 ml de acid. Paharul acoperit cu o sticlă de ceas se lasă aproximativ 30 min pe baia de apă, pentru descompunerea totală a carbonaţilor. Dacă se constată că proba conţine şi substanţă orga-

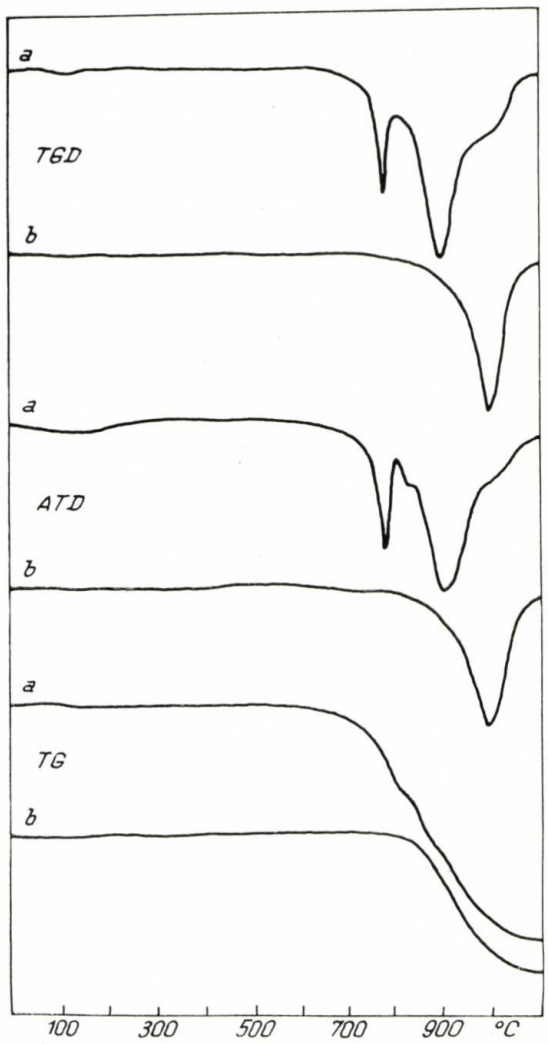


Fig. 5. Curbele termice ale unui amestec natural de talc-dolomit:

a — curbele termice ale probei primare; *b* — curbele termice ale probei după îndepărtarea dolomitului.

nică, lucru uşor de observat deoarece proba nedizolvată din pahar are o culoare negricioasă, se adaugă în porţiuni mici perhidrol, pînă ce proba devine albă.

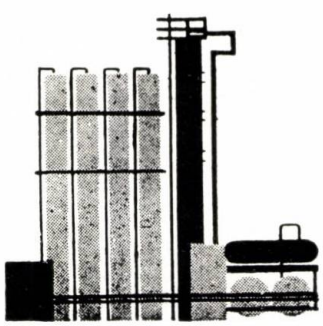
După răcire se separă lichidul de probă prin filtrare cantitativă printr-un creuzet filtrant cu porozitate mică G_4 adus în prealabil la pondere constantă; spălarea probei se face cu apă caldă. Se usucă apoi creuzetul în etuvă la 110—120°C pînă la pondere constantă şi astfel se determină prin diferenţă conţinutul de probă nedizolvată faţă de componenţii care s-au dizolvat în acid. Prin acest tratament, pe lîngă carbonaţi, pot să treacă în soluţie şi oxizii liberi, precum şi unii cationi metalici din reţeaua mineralelor argiloase. Dacă este necesar determinarea şi a cationilor trecuţi în soluţia filtrată, această soluţie se aduce cantitativ într-un balon cotat adecvat cantităţii de lichid rezultat prin filtrare, de unde se iau cote parte şi se determină cationii respectivi (Ca^{2+}, Mg^{2+}, R_2O_3 etc.), prin metodele analitice clasice.

Din proba nedizolvată, rămasă în creuzetul filtrant, se ia o cantitate cunoscută şi se efectuează o a doua determinare termică. Curbele termice obţinute şi în acest caz se interpretează analitic, tot cu ajutorul formulelor de calcul precedente şi apoi printr-un calcul simplu se deduce conţinutul de talc ce se află prezent în proba primară. Pentru exemplificare, vom considera că după ce proba a fost tratată cu acid a rămas o cantitate de probă nedizolvată ce reprezintă 85% din proba primară. Reanalizînd termic această probă şi interpretînd analitic pierderea de masă ce corespunde talcului, rezultă că el reprezintă 53,5%, dar acest conţinut nu este cel real în proba primară şi de aceea trebuie să aducem această valoare la cea reală. Acest calcul se efectuează printr-o regulă de trei simplă: dacă la 100 g probă tratată avem 53,5% talc; la 85g probă avem x; $x = \frac{85 \times 53,5}{100}$.

În concluzie metoda redată pentru determinarea cantitativă a conţinutului de talc într-o probă minerală este o metodă simplă şi satisface pe deplin cerinţele care se ridică la caracterizarea unor materii prime.

Bibliografie

1. Duval, C., Inorganic thermogravimetric analysis Ed. Elsevier Publishing Co. Amsterdam, 1963.
2. Meckenzie, R. C., The Differential Thermal Investigation of Clays Mineralog Soc. London, 1957.
3. Smothers, W. J. şi Yao-Chiang, M. S., Handbook of Differential Thermal Analysis, Chemical Pub. Comp. Inc. New-York, 1966.
4. Todor, N. D., Analiza termică a mineralelor, Ed. tehnică Bucureşti, 1972.



J. Fazakas

Propuneri pentru nomenclatură în spectroscopia de absorbţie atomică în limba română

Au trecut 18 ani de la data cînd simultan A. Walsh şi Alkemad & Milatz au demonstrat posibilitatea folosirii spectrelor de absorbţie atomică în vederea analizei *cantitative* a unor elemente. În anii care au trecut de la primele publicaţii în acest domeniu, spectrofotometria de absorbţie atomică s-a impus în toate laboratoarele ca o metodă de analiză rapidă, precisă, sensibilă şi economică. Rezultate recente obţinute în domeniul atomizării fără flacără dau pentru elementele cum ar fi Zn sau Cd limite de detecţie de ordinul a 10^{-15}g, ceea ce face ca absorbţia atomică să rivalizeze în unele cazuri cu analiza prin activare cu neutroni.

În anii 60, pe măsură ce analiza prin spectrofotometrie de absorbţie atomică se impunea tot mai mult pe plan mondial şi în ţara noastră şi-au făcut apariţia primele aparate spectrale de acest tip. La această oră există în ţara noastră mai bine de 200 de astfel de aparate. Evident că pe măsură ce numărul spectrofotometrelor de absorbţie atomică a crescut, au început să apară tot mai multe publicaţii în literatura de specialitate. Este însă regretabil că lipsa unei terminologii unice a făcut ca de multe ori unele articole să apară destul de confuze. În acelaşi timp o serie de denumiri improprii şi neştiinţifice s-au impus cu desăvîrşire (ex. lămpi cu catod scobit). De cele mai multe ori s-au tradus cuvînt cu cuvînt denumirile tehnice din limba engleză sau franceză.

Prezentul articol are drept scop să propună o serie de termeni noi (şi sperăm corecţi). Autorul nu consideră aceşti termeni ca fiind absolut corecţi şi nici nu speră că ei se vor impune imediat. În această ordine de idei autorul ar fi îndatorat tuturor acelor ce şi-ar comunica părerile în legătură cu nomenclatura propusă. În cele ce urmează vom prescurta absorbţia atomică prin A A.

Termeni generali

Spectroscopia de absorbţie atomică — metodă fizică (calitativă) de analiză în chimia analitică, ce studiază spectrul de absorbţie al atomilor elementelor.

Spectrometria de absorbţie atomică — vezi spectrofotometria de absorbţie atomică.

Spectrofotometria de absorbţie atomică — metodă fizică (cantitativă) de analiză în chimia analitică, ce măsoară atenuarea liniilor dintr-un spectru de emisie al unui element după ce radiaţia a trecut printr-un spaţiu ce conţine vaporii atomici ai elementului respectiv în stare fundamentală. Considerăm termenul de spectrofotometrie mai corect decît termenul de spectrometrie, deoarece ultimul indică doar că metoda este cantitativă, în timp ce primul dă indicaţii şi asupra metodelor de măsurare.

Spectroscop de absorbţie atomică — aparat spectral ce serveşte la studierea spectrului de absorbţie atomică a elementelor.

Spectrometru de absorbţie atomică — vezi spectrofotometru de absorbţie atomică.

Spectrofotometru de absorbţie atomică — aparat spectral destinat analizei cantitative a elementelor pe baza cantităţii de lumină absorbite de atomii în stare fundamentală a elementului de studiat.

Spectrofotometru de AA cu dublu fascicul — aparat spectral în care înaintea trecerii prin „rezervorul atomic" lumina este despărţită în două fascicule *.

Spectrofotometru de AA dispersiv — aparat spectral în care selecţia sau separarea radiaţiilor (lungimilor de undă) se realizează cu monocromotor cu reţea sau cu prismă.

Spectrofotometru de AA nedispersiv — aparat spectral în care selecţia sau separarea radiaţiilor se realizează cu filtre.

Limita de detecţie — concentraţia sau cantitatea de substanţă ce poate fi determinată cu o certitudine de 95%. Alternativ se mai poate defini limita de detecţie ca fiind concentraţia unui element ce dă o deflexie a înregistratorului grafic de două ori mai mare decît deviaţia standard la nivelul concentraţiei zero la cel puţin zece determinări.

Spectrofotometru de AA cu corecţie de fond continuu — aparat spectral în care radiaţia de la sursa

* Se ştie că în cazul spectrometriei UV şi IR unul din fascicule trece prin cuva cu probă, iar celălalt prin cuva martor. Aceasta ar însemna că în cazul spectrofotometrului AA cu dublu fascicul unul din fascicule să treacă prin flacăra ce conţine proba, în timp ce celălalt ar trebui să treacă printr-o flacără identică cu cea care conţine proba. Avînd însă în vedere natura dinamică a flăcării ne putem uşor da seama că este imposibilă realizarea a două flăcări care la un moment dat au aceleaşi caracteristici. Astfel, cel de al doilea fascicul „ocoleşte" flacăra cu probă, şi este reunit cu fasciculul ce a trecut prin probă la intrarea în monocromator. Fotomultiplicatorul înregistrează în impulsuri alternative fasciculul ce a trecut cu cel care nu a trecut prin flacără. Astfel, aparatul compensează automat variaţiile intensităţii sursei primare de radiaţii, dar nu compensează modificările ce survin din cauza eventualelor schimbări a naturii flăcării, sau transmisivităţii acesteia la diferite lungimi de undă.

de linii este trecută prin rezervorul atomic alternativ cu radiația ce provine de la o sursă continuă de mică intensitate (lampă de hidrogen sau arc de deuteriu). Absorbția acestuia din urmă este datorată absorbției nespecifice și este automat scăzută din absorbția totală de către aparat.

Spectrofotometru cu corecție de fond discontinuu — aparat în care se măsoară întîi absorbția totală (adică suma absorbției atomice și absorbției nespecifice) cu ajutorul unei surse de linii, apoi cu sursă continuă se măsoară absorbția nespecifică care este scăzută din absorbția totală, obținîndu-se astfel absorția atomică specifică.

Sensibilitatea — se fac multe confuzii pe marginea valorilor sensibilității în AA. După principiile bine stabilite ale chimiei analitice, sensibilitatea nu este altceva decît relația dintre semnal și concentrație (răspuns/stimuli) astfel sensibilitatea nu poate fi exprimată în unități de concentrație. Sensibilitatea este legată de panta curbei de calibrare. Limitele de concentrație în același timp pot fi exprimate în unități de concentrație. Din această cauză și sensibilitatea este reprezentată foarte des în unități de concentrații, necesare pentru a obține un semnal de 1% absorbție sau 0,0044 unități de absorbante. Sensibilitatea în acest caz nu trebuie să fie considerată egală cu limita de concentrație (limita de detecție). Totuși, există o interdependență funcțională între sensibilitate și limita de detecție.

Termeni ce privesc radiația spectrală

Radiația caracteristică absorbită — radiația care este specifică absorbită de atomii liberi ai elementului de studiat.

Radiația de rezonanță — radiația caracteristică absorbită care corespunde transferului unui electron de la nivelul fundamental, la un nivel de energie superior.

Termeni ce privesc sursele de lumină

Surse de linii ascuțite — lămpi spectrale care emit liniile de spectru cu o lățime mult mai mică decît linia de absorbție a elementului respectiv la lungimea de undă în speță în flacără.

Lămpi cu descărcare în vapori — surse de radiații cu spectru discontinuu, ce au la bază vaporizarea termică a unui element, și apoi excitarea spectrului acestuia prin intermediul unei descărcări la presiune joasă.

Lămpi cu cavități catodice (LCC) sau lămpi cu catod tubular (L C T) — surse de radiații cu spectru discontinuu ce au la bază producerea atomilor liberi prin bombardarea catodului cu ioni de gaz nobil și excitarea spectrului atomilor liberați, prin arc electric în atmosferă de gaz nobil la presiune redusă.

Lămpi cu catod protejat — lămpi cu cavități catodice ce au exteriorul catodului învelit cu un strat izolant (sticlă sau mică). Astfel descărcarea este concentrată în interiorul cavității catodului ceea ce face să crească mult puterea de emisie a acestor lămpi. Ele se mai numesc și lămpi de mare putere spectrală pentru a se deosebi de primele LCC.

Lămpi de mare intensitate — LCC în care este practic eliminat efectul de autoabsorbție din corpul lămpii. În acest tip de lămpi norul de atomi în stare fundamentală ce se găsește în corpul lămpii în drumul luminii emise de cavitatea catodică este excitat de o descărcare auxiliară. Astfel, aceștia nu numai că nu produc o autoabsorbție, dar contribuie și la mărirea considerabilă a intensității lămpii.

Lămpi excitabile cu microunde (LEM), tuburi de descărcare fără electrozi (TDFE) — surse cu spectru discontinuu ce au la bază vaporizarea termică a metalului sau a unei stări volatile a acestuia, și excitarea spectrului de emisie a vaporilor metalului cu ajutorul unui cîmp de microunde sau de radiofrecvență. Deoarece procesul de funcționare a acestor surse nu necesită electrozi, ei se numesc uneori și tuburi de descărcare fără electrozi TDFE, care este, de fapt, și denumirea consacrată în limba engleză: „electrodeless discharge lamps".

Termeni ce privesc evoluția probei

Vapori atomici — vapori ce conțin atomii liberi ai elementului de studiat.

Atomizare — procesul ce are ca urmare formarea de atomi liberi ai elementului de studiat.

Atomizor — dispozitivul în care are loc procesul de atomizare.

Rezervor atomic — dispozitiv ce conține vaporii atomici ai elementului de studiat. În multe cazuri acesta este flacăra dar, mai există și rezervoare atomice de altă natură.

Pulverizare — proces ce are ca scop transformarea unei probe lichide într-o ceață fină.

Pulverizator — dispozitivul în care are loc procesul de pulverizare.

Pulverizator pneumatic — pulverizator în care procesul de transformare a probei lichide în ceață este făcut cu ajutorul aerului.

Pulverizator cu ultrasunete — pulverizator în care transformarea probei lichide în ceață este realizată cu ajutorul ultrasunetelor.

Camera de ceață — dispozitiv în care proba pulverizată este omogenizată.

Gaz purtător — gazul folosit pentru a transporta proba folosită în atomizor.

Eficiență de pulverizare — raportul dintre cantitatea de probă ce ajunge în atomizor și cantitatea de probă ce intră în pulverizator. (În sistemele clasice circa 15—20% din proba lichidă ajunge în atomizor). Se notează cu ε.

Eficiența de atomizare — raportul dintre toți atomii elementului de studiat (liberi și legați) din rezervorul atomic și numărul atomilor liberi (nelegați) ai elementului de studiat din rezervor. (Se notează cu β).

Carburant — elementul sau substanța (de obicei un gaz) ce este ars pentru a da flacăra de atomizare

Comburant (oxidant) — elementul sau substanța (de obicei un gaz) care întreține arderea carburantului.

Arzător cu injecție directă — un arzător în care lichidul este pulverizat direct în flacără. Aceste flăcări sînt de obicei turbulente.

Sistem cu preamestecare — un dispozitiv în care proba pulverizată, carburantul, și comburantul sînt amestecate și omogenizate înainte de a intra în arzător. Flăcările astfel obținute sînt laminare.

Sistem cu semipreamestecare — un dispozitiv în care proba pulverizată este amestecată doar cu carburantul sau comburantul înainte de a ajunge în arzător.

Camera de preamestecare — dispozitivul unde are loc amestecarea probei pulverizate cu carburantul și comburantul.

Dispozitiv de introducere a probei — partea spectrofotometrului de AA care prepară proba în vederea atomizării.

Atomizarea fără flacără (FF) — proces de atomizare ce nu are la bază flacăra. Acestea sînt de obicei tuburi sau filamente de grafit sau metale greu fuzibile (tantal, wolfram), ce sînt încălzite prin trecerea unui curent electric sau prin inducție. Atomizarea FF are trei faze, după cum urmează:

a) U s c a r e — proces în care atomizorul este ușor încălzit pentru a îndepărta (vaporiza) solventul. În caz că proba este solidă (ex. aliaj) această fază nu este necesară.

c) C a l c i n a r e — proces în care atomizorul este încălzit mai puternic pentru a descompune substanțele organice sau sărurile.

c) A t o m i z a r e — proces în care temperatura atomizorului este ridicată în vederea atomizării termice a probei.

Gaz de curățire (purjare) — gaz (de obicei argon sau azot) care se folosește la atomizarea FF pentru a curăța rezervorul atomic de vaporii atomici ai probei analizate.

Termeni ce privesc sistemele de atomizare și rezervoarele atomice

Tub pentru arzător — tub ce este situat în lungul axei optice a aparatului și în care este dirijată flacăra, în vederea prelungirii timpului pe care atomii îl petrec în axa optică a aparatului.

Flacără lamelară — flacără ce are o formă alungită pe direcția axei optice a aparatului.

Flacără separată — o flacără în care zona de combustie secundară este separată de zona de combustie primară într-atît, încît cele două porțiuni ale flăcării pot fi observate independent una de alta. Separarea poate fi mecanică sau poate fi realizată înconjurînd flacăra cu un strat de gaz inert.

Termeni ce privesc tehnicile de determinare

Înălțimea observației — distanța pe verticală dintre axa optică a spectrofotometrului și suprafața arzătorului. În această secțiune a flăcării se fac măsurătorile de AA.

Unghiul arzătorului — unghiul format de arzător și axa optică a aparatului.

Interferență — termen general ce desemnează un proces (fizic sau chimic) ce are ca rezultat modificarea răspunsului instrumentului pentru o concentrație dată a elementului de studiat (adică mai precis interferența înseamnă modificarea numărului atomilor liberi, în sens pozitiv sau negativ) *.

Efect de matrice — interferență cauzată de diferențele de compoziții dintre proba de analizat și standarde (etaloane). Acestea pot fi datorate, de exemplu diferențelor de viscozitate care influențează randamentul de pulverizare, sau naturii chimice diferite a probelor și al standardelor.

Efect de împrăștiere — efect de interferență ce se întîlnește la elementele ce își au radiațiile de rezonanță în UV (se mai numește efectul Rayleigh). Această interferență se datorează împrăștierii radiației caracteristice de rezonanță de particule solide din rezervorul atomic, ce nu s-au disociat în atomi. Această interferență se întîlnește adesea la soluții foarte concentrate și la atomizarea fără flacără.

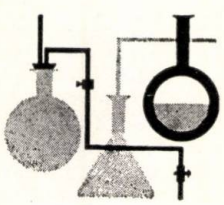
Absorbție nespecifică (parazită) — efect de interferență ce se datorează absorbției radiației caracteristice de unele specii moleculare prezente în rezervorul atomic.

Tampon spectral — o substanță care adăugată la proba de analizat reduce sau chiar elimină efectele de interferență.

Tampon de ionizare — tampon spectral care are ca efect reducerea sau eliminarea ionizării atomilor elementului de studiat.

Tampon de eliberare — tampon spectral care elimină efectele de interferență datorate formării în rezervorul atomic a unui compus stabil din care fac parte și atomii elementului de studiat.

* Mulți consideră că există de fapt două tipuri de interferențe: unele au ca rezultat creșterea numărului atomilor liberi, iar celelalte au ca rezultat descreșterea numărului atomilor liberi. Dacă ne gîndim însă mai bine ne putem da seama că de fapt o așa-numită „interferență" ce are ca efect creșterea numărului atomilor liberi de fapt nu este altceva decît eliminarea unui efect ce împiedică formarea atomilor liberi. Putem considera astfel că nu există decît un singur tip de interferență, și anume aceea care are ca rezultat descreșterea numărului atomilor liberi. Singura clasificare pe care o putem da efectelor de interferență este aceea de interferență fizică sau chimică.



PROGRESE ÎN CHIMIE

* * *

1. Gazificarea cărbunelui
2. Consumul de olefine în Europa în continuă creștere
3. URSS a arătat interes pentru colaborarea cu SUA privind unele tehnologii chimice
4. Siliciu — 32
5. Procedeu polonez pentru fabricarea alcoolilor grași — nesaturați
6. Oxalamida — un îngrășământ nou obținut din HCN
7. Procedeu Breda de fabricare a amoniacului
8. Obținerea acidului fosforic de calitate superioară după procedeul IMI
9. Scurte știri

1. *În anul 1972, în S.U.A. se aprecia că gazeificarea cărbunelui este o tehnologie dificilă și nerentabilă. Un an mai tîrziu, punctul de vedere s-a schimbat mult. Aceasta s-a datorat recunoașterii necesității gazeificării cărbunelui. Problema care există la ora actuală este cît de bine și cît de repede poate asigura gazeificarea cantității apreciabile de gaz sintetic de conductă (SNG). Astfel, datorită creșterii prețului combustibililor lichizi și presiunii exercitate de guvern, departamentele corespunzătoare au lansat un vast program de acțiuni. Rezultatele care se vor obține în următoarei 18 luni vor fi, probabil, determinate pentru structura viitoarei industrii de gazeificare a cărbunelui.*

Programul guvernamental prevede studierea a șase procedee, patru fiind noi. Celelalte două sînt adaptări ale unor procedee existente. Procedeul Batelle/Union Carbide este un procedeu la presiune joasă, cel puțin în primul gazeificator. Procedeele Consolidation Coal CO_2 Acceptor și Lurgi sînt clasificate ca procedee la presiune medie, procedeele Bi-Gas, *Synthane și Hygas sînt procedee la presiune înaltă. Se mai studiază încă cîteva procedee europene, unele fiind transpuse deja la nivel industrial.*

Din toate aceste procedee, doar două au avut înainte un succes comercial. Acestea sînt procedeele Lurgi și Koppers Totzek. Procedeul Lurgi original s-a realizat într-un gazeificator tip turn. Produsul obținut a fost un gaz cu putere calorică mică, ce nu se aseamănă în nici o privință cu gazul natural. Totuși, este posibilă ridicarea puterii calorice prin metanarea ulterioară a gazului. Astfel de încercări se fac actualmente în Scoția, folosindu-se cărbune american, pentru a se determina definitiv aplicabilitatea procedeului Lurgi de obținere de SNG în S.U.A. Aceste încercări se vor face timp de un an pe baza unei înțelegeri semnate în martie 1973. Actualmente, s-au realizat modificările necesare gazeificatorului Lurgi, s-au procurat 16 000 t cărbune necesare studiilor și s-a alcătuit un colectiv de studiu multinațional.

Pînă în noiembrie 1973 s-au încercat patru tipuri de cărbune american, restul se vor testa pînă în primăvara anului 1974. Rezultatele se vor comunica numai la terminarea experimentărilor. Deși în anul 1968 s-au făcut încercări pe instalații Lurgi cu cărbune american, există încă incertitudini, datorită caracteristicilor deosebite de aglutinare ale acestuia.

Experimentările sînt avansate și în privința procedeului Hygas. Instalația pilot Hygas lucrează cu lignit de Montana, folosind hidrogen de la un generator Girdler (reformare de gaz natural). S-au făcut 22 de încercări, din care 15 în anul 1973. Au fost consumate 2000 t cărbune. S-a obținut un gaz de conductă de calitate, cu o putere calorifică de 37 000 kJ/m³. Instalația Hygas operează la presiuni de 70 ata sau mai puțin, deși se prevede folosirea unor presiuni mai înalte. Singura problemă care a mai rămas este controlul fluidizării în prima treaptă a gazeificatorului. Fluidizarea la presiuni înalte cere un control mult mai strict decît fluidizarea la presiuni scăzute, în primul rînd datorită densității mai mari a gazelor la presiuni mai mari. Cheia problemei o constituie proiectarea unui utilaj adecvat, care să permită intrarea și ieșirea solidului dintr-un sistem la presiune înaltă, fără pierderi mari de presiune. Totuși, se apreciază că s-a ajuns la un stadiu de control suficient.

Treapta cheie a procedeului Hygas este metanarea, care determină îmbunătățirea calității gazului cu putere calorifică scăzută din gazeificator. Metanatoarele sînt turnuri prevăzute cu umplutură de nichel pe Kieselgur, dar se vor încerca și alți catalizatori. Actualmente, metanatoarele funcționează satisfăcător. În cele 400 de ore de funcționare nu s-a observat apariția punctelor de supraîncălzire și, totodată, s-au menținut fronturi de temperatură constante, pentru metanarea catalitică, fiind astfel necesară doar o treime din patul de catalizator.

S-au luat în considerare trei tipuri de generatoare de hidrogen pentru procedeul Hygas, punîndu-se la început accentul pe procedeul abur-oxigen. Celelalte au fost: gazeificarea electrotermică a mangalului și procedeul abur-fier, care, actualmente, se studiază intensiv. Deși acesta din urmă a fost abandonat de o serie de firme, totuși, se crede că își va putea recîștiga poziția, îndeosebi pe baza considerentelor economice.

Experimentările cu gazeificatorul abur-oxigen vor fi pornite în martie 1974, în felul acesta completîndu-se studiul pilot al procedeului Hygas. Încercările pilot se vor încheia în iunie 1975, proiectarea finală începîndu-se mai devreme. Se anticipează că în anul 1978 se va obține un proiect comercializabil, iar în anul 1981 se va putea comercializa o a doua generație de uzine.

Faza pilot a fost atinsă și la un alt procedeu de presiune înaltă, procedeul By-Gas. Treapta de metanare a fost încercată la scară redusă, urmînd să se înceapă construirea instalației pilot la scară mare. Procesul de metanare al acestui procedeu se realizează într-un reactor cu pat fluidizat, cu viteză de recirculare mare, pentru a se conduce procesul la temperatura critică. Faza de metanare se bazează pe un studiu efectuat în Marea Britanie. Se cercetează trei variante ale acestui procedeu. Metanatorul este gata pentru a produce metan, experiențele care vor constitui baza pentru proiectarea instalației pilot fiind eșalonate pînă în septembrie 1974. Instalația pilot va intra în funcțiune în 1975.

Principalele avantaje ale procedeului By-Gas sînt, potrivit autorilor, randamentele mai mari în metan și posibilitățile de a prelucra oricare tip de cărbune fără o pretratare. De asemenea, nu se formează gudroane și uleiuri în gazeificator și materialul de alimentare se consumă în întregime.

Un procedeu la presiune joasă, care este în faza de început, este procedeul Batelle/Union Carbide. Caracteristica acestui procedeu o constituie folosirea metodei de autoaglomerare prin combustie în pat fluidizat, ceea ce determină peletizarea cenușii în timpul combustiei. Cenușa aglomerată poate fi apoi folosită ca un agent de transfer integral al căldurii în patul fluidizat.

În decembrie 1973 s-a început construcția unei instalații pentru studierea procedeului, primele experimentări fiind prevăzute pentru iunie 1974. Se prevede terminarea experimentării pînă la jumătatea anului 1975. Potrivit planificării, pînă la acest termen vor exista destule date pentru a se stabili rentabilitatea procedeului.

Pe lîngă aceste procedee, există o serie de adaptări mai puțin cunoscute, dar promițătoare, de tehnologii deja comercializate. Una dintre acestea este procedeul Koppers-Trotzek, introdus în anul 1952 în Finlanda. Actualmente, 16 uzine K—T funcționează sau sînt în construcție. Produsul este un gaz cu putere calorică mică, însă se poate ajunge la un gaz de conductă de calitate, dacă se cuplează un metanator la instalație. Procedeul K—T poate prelucra orice tip de cărbune și este puțin poluant.

Din punctul de vedere al simplității, cel mai avantajos este procedeul Hydrane. El constă în producerea metanului direct prin hidrogenarea cărbunelui, excluzîndu-se metanarea ulterioară. Din punctul de vedere al costului, procedeul Hydrane este cel mai economic. Cea mai mare problemă o constituie necesitatea unui generator de hidrogen de mare capacitate. Dezavantajul acesta este contrabalansat de faptul că se pot obține și alte produse, alături de metan, îndeosebi aromate complexe lichide.

În prezent, se construiește o instalație care va asigura o combustie mai ușor controlabilă. Cu toate că Hydrane este simplu și din punctul de vedere al concepției, se apreciază că va trece încă mult timp pînă la o pilotare cu succes.

Cu toate că baza se pune pe gazeificarea

cărbunelui în instalații speciale, există încă interes pentru încercări de gazeificare in situ. Teoretic, s-ar elimina gazeificarea primară și extracția cărbunelui. Ar mai fi necesară doar metanarea gazului de putere calorică mică. S-au făcut o serie de încercări de gazeificare in situ, abandonate însă datorită dificultăților în conducerea combustiei și a produsului neunitar. Totuși, în S.U.A. s-au reluat recent încercări de acest fel, existînd unele speranțe în realizarea unui procedeu eficient. Astfel, după unele dificultăți de început, s-au obținut 28 300 m^3 de gaz pe zi, cu o putere calorică de 3 700—7 400 kJ/m^3. Conducerea procesului a fost mai ușoară decît se așteptase, încurajînd continuarea experiențelor. Experimentarea se va încheia la finele anului 1974. Programul guvernamental de studiere a celor șase procedee se caracterizează printr-o înaltă integrare. Astfel, pentru a se asigura alegerea procedeului optim, firmei C. F. Braun i-au fost încredințate proiectarea și studiul tehnico-economic al celor șase procedee. Aceste aprecieri tehnico-economice preliminare vor ajuta la detectarea problemelor ce apar la scară industrială, la proiectarea utilajelor și la montaj și asigură o bază comună pentru compararea investițiilor și costurilor de fabricație ale procedeelor.
Datorită acestui fapt, cele șase procedee luate în studiu vor fi mult mai competitive decît dacă s-ar face doar studiul pilot. Ce-a mai optimistă evaluare prevede construirea primei uzine comerciale în anul 1978. Există însă păreri că gazul sintetic natural nu se va putea obține înainte de anul 1985, presupunîndu-se că există capital, mînă de lucru și utilități de fabricație.
În timp ce se desfășoară acest studiu de mare anvergură, se fac oferte pentru o serie de procedee comerciale existente. Majoritatea au dezavantajul că asigură doar gaz de putere calorifică mică, necesitînd astfel reactoare de metanare. Pe de altă parte, ele nu au fost testate cu cărbune american.

2. Se apreciază că consumul de olefine în țările Pieței Comune va crește și în continuare cu rapiditate, totuși, ritmul de creștere va fi mai puțin accentuat decît în ultimii ani. În anul 1977, acestea vor consuma mai mult de 21 mil. t de olefine C_2, C_3 și C_4, cu 75% mai mult decît în anul 1972 și de patru ori mai mult decît în 1967. Consumul în anul 1973 este apreciat la 13,9 mil. t. În această perioadă, capacitățile instalate de cracare a țițeiului vor ajunge, probabil, la cel puțin 23,7 mil t/an, pentru a ține pasul cu cererea.
Din raport reiese că pînă în anul 1977 consumul de etilenă va crește anual cu 11%, ceea ce reprezintă jumătate din cifra corespunzătoare perioadei 1967—1972. Ritmul anual de creștere al consumului de propilenă va scădea de la 16,5%, în perioada 1967—1972, la 12%, între 1973—1977, iar al butadienei de la 15 la 10%.
Pentru a satisface cererea, capacitatea instalată de cracare a țițeiului va crește de la 10,8 mil. t în anul 1973, la 14,3 mil. t în 1977. Aceasta se va realiza prin punerea în funcțiune pînă în anul 1977, numai în țările Pieței Comune, a șapte unități de cracare cu o capacitate anuală de 500 000 t etilenă. Va rămîne de văzut dacă întreprinderile de construcție a instalațiilor petrochimice, suprasolicitate, vor putea satisface comenzile. Dacă nu reușesc și cererea de olefine se menține în cantitățile prevăzute, se va face simțită o lipsă de olefine în Europa de vest.
Pe de altă parte a crescut randamentul cracării. La fiecare 100 t petrol cracat în anul 1967 s-au obținut 23 t etilenă. Această cantitate a crescut la 24,6 t în anul 1972 și va crește pînă la 24,9 t în 1977. În același timp, a scăzut proporția de propilenă în etilenă, de la 66% în 1967 la 58% în 1972. Această proporție se va menține probabil, pînă în anul 1977.
Creșterea producției de olefine se va realiza și prin creșterea eficienței instalațiilor de cracare. Între anii 1967 și 1972 instalațiile de cracare erau capabile să producă 85—90% din capacitatea proiectată de etilenă. Acest procentaj va crește, probabil, la 95—97% pînă în anul 1977, prin rezolvarea unor probleme de proiectare și exploatare a instalațiilor mari. Totodată, pînă în anul 1977 se vor utiliza 90% din capacitatea proiectată de etilenă, în comparație cu 75% în anul 1972. Utilizarea capacității proiectate de propilenă va crește de la 72,5% în 1972 la 87% în 1977. Doar la butadienă nu se va depăși nivelul actual de 70—75%.

3. Delegația S.U.A. care a vizitat U.R.S.S. în iulie 1973 s-a întors cu o listă cuprinzînd 13 tehnologii chimice, pentru a căror realizare, prin cooperare, există un mare interes în U.R.S.S. Experții delegației în licențe au prezentat un raport în care se dau indicații asupra modului în care trebuie să aibe loc tratativele comerciale. Domeniile principale în care U.R.S.S. vrea să facă achiziții și să coopereze sînt:
— producerea de benzi magnetice pentru televiziunea color;
— prevenirea aglomerării azotatului de amoniu;
— producerea acetatului de vinil din etilenă;
— producerea filtrelor pentru email și lacuri;
— tratarea apelor reziduale și a reziduurilor;
— îmbunătățirea compozițiilor pentru protecția anticorosivă și împotriva degradării biologice pentru vapoare;
— îmbunătățirea procedeului de obținere a KNO_3 și clorului din KCl;
— îmbunătățirea dispersiei pigmenților în aditivi;
— obținerea de fotorezistoare;
— producerea de conteinere elastice;
— folosirea plastifianților pentru polimeri prelucrați prin presare sau injecție;
— producerea rășinilor poliacetalice din gaz de contact bazat pe formalină;
— producerea lubrifianților (agenți de demulare) pentru metale prelucrate prin turnare sau matrițare.
Acordarea de licențe poate cuprinde patente, know-how și livrări de echipament. De obicei, licențe pure de patente — fără know-how și livrări de echipament — sînt neuzuale. Acțiuni de tipul acelora în care un partener străin primește drepturi de proprietate sau procente din beneficii în schimbul cedării de tehnologie și/sau patente nu sînt uzuale în U.R.S.S. În același sens, acordurilor cercetare-dezvoltare încheiate au baze limitate.
Acordarea de licențe U.R.S.S.-ului de către firme americane se face pe baza unor condiții și termene similare cu cele între doi parteneri capitaliști. De exemplu:
— se limitează teritoriile în care se exportă și produsele care se exportă;
— se pot negocia înțelegeri cu privire la folosirea limitată în spațiu a tehnologiei sau la producerea de volume limitate;
— se poate sau nu asigura dreptul de a acorda sublicențe.

4. În Suedia, s-a obținut, cu bune randamente, siliciu-32, izotopul cu cea mai lungă viață (timp de înjumătățire 280 a) dintre izotopii radioactivi ai siliciului, prin succesiunea de reacții $^{31}P(n, \gamma)$ $^{32}P(n, p)^{32}$ Si. Avantajul acestei metode constă și în faptul că Si-32 se obține fără suport. Reacția $^{32}P(n, p)^{32}Si$ este exotermă, astfel încît este posibilă iradierea într-un reactor nuclear. Prin iradierea $Mg_2P_2O_7$ într-un reactor cu apă ușoară, cu un flux de neutroni de 10^{14} n/cm^2 : s, s-au obținut circa 80 nCi ^{32}Si pe gram de fosfor și an. În reactoare cu flux mare de neutroni se pot iradia cantități mai mari de fosfat, obținîndu-se cu ușurință cantități de ordinul a μCi și mCi de ^{32}Si. Această tehnică deschide perspective mari pentru folosirea siliciului ca element trasor, de exemplu, în biologie, medicină sau chimie, putînd ajunge tot atît de uzual ca și trasorii folosiți actualmente.

5. Institutul polonez Blachownia din Kedzierzyn a pus la punct două metode noi de fabricare a alcoolilor grași nesaturați, prin reducerea acizilor grași nesaturați; una bazată pe catalizator în pat fix și cealaltă cu catalizator suspendat în apă. Pe baza datelor de pilot s-a realizat o instalație industrială de 7 000 t/an, care produce începînd din anul 1972 și care a verificat pe deplin rezultatele cercetării. Pentru aplicarea industrială, a fost ales procedeul cu catalizator suspendat, datorită avantajelor pe care le prezintă și posibilității de a produce, în același timp, și alcooli grași saturați.
Instalația lucrează la 320—340°C și cu hidrogen la o presiune de 300 kg/cm^2.

6. Centrul de cercetări chimice din Sagami — Japonia a publicat unele date în legătură cu noul procedeu de fabricare a oxalamidei (diamida acidului oxalic) din HCN deșeu de la obținerea acrilonitrilului.
În prima fază a procesului, acidul cianhidric este oxidat cu NO_2, la dician $(CN)_2$, în prezența unui catalizator de cupru, la temperatura cuprinsă între 0° și cea ambiantă.
Ca produse secundare principale rezultă: apă, bioxid de carbon și oxizi de azot, acestea din urmă, după reoxidare, fiind recirculați în proces.
O condiție esențială a procesului este aceea de a menține condițiile de lucru, astfel încît să rezulte cît mai puține produse secundare, iar randamentul în dician să fie cît mai mare.
Procedeul Sagami, care constituie obiectul brevetului nr. 1084477, asigură un randament în dician de 98% și o puritate a produsului de peste 95%.
În continuare, dicianul este transformat în oxalamidă prin hidratare la temperatura ambiantă și în prezența acidului clorhidric

concentrat (34—37%). Randamentul de fabricație ajunge la 97%.
Costurile estimate, utilizînd HCN *subprodus la un preț de revenire de 30 yeni/kg, arată că dicianul se poate produce la un preț de 78 yeni/kg în instalații de 20 000 t/an, care apoi este convertit în oxalamidă la o fabrică de 30 000 t/an, la un preț de fabricație de 55—60 yeni/kg. Dacă acidul cianhidric se ia la un preț de 20 yeni/kg, oxalamida nepurificată costă numai 38 yeni/kg.*

7. *Procedeul Breda de fabricare a amoniacului prezintă o nouă concepție în sinteza amoniacului. Pus la punct de societatea engleză Dolphin Development Company din Beaconsfield, se pare că acesta prezintă unele avantaje importante față de metodele clasice, cum ar fi, de exemplu, oxidarea parțială care necesită investiții mari sau reformarea cu vapori a produselor nafta care implică costuri ridicate și consum mare de materii prime. Nu a fost dată publicității o schemă tehnologică detaliată; se știe numai că specific acestei metode este utilizarea azotului pur ca materie primă obținut într-o instalație separată de distilarea aerului. În ceea ce privește cea de a doua materie primă, aceasta poate fi constituită numai din hidrocarburile ușoare, ca de exemplu, gazul natural sau gazele de la rafinării.*
În tabela 1 se prezintă costurile de fabricație estimate pentru procedeul Breda, în comparație cu reformarea cu vapori sau oxidarea parțială.

Tabela 1

COSTURI DE FABRICAȚIE PENTRU O INSTALAȚIE DE 100 t/zi

Procedeul	Reformare cu vapori	Oxidare parțială	Breda
Hidrocarbura materie primă	nafta	produse petroliere ușoare cu puțin sulf	nafta
Investiții mil. dolari	30	33	24
Costuri de producție dolari/t amoniac			
— Azot	—	—	1,9
— Materii prime și comb.,	37,8	23,3	35,7
— Utilități și catalizat.	3,2	4,3	3,8
— Mînă de lucru, întreținere	7,8	9,8	6,4
— Costuri fixe, 25%	21,1	27,5	16,9
— Preț de cost total	69,9	64,9	64,7

Utilizarea azotului pur în procedeul Breda elimină necesitatea treptei a doua de reformare și permite un grad mai mare de conversie a hidrocarburilor ușoare în hidrogen, precum și un volum mai mic de gaze. De aici, reducerea consumului specific de materii prime și a investițiilor. Punctul critic al procedeului Breda îl constituie prețul și disponibilitatea azotului pur. Amplasarea unor asemenea fabrici trebuie să se facă cu sau pe lîngă unități mari de distilare a aerului care dispun de cantități suficiente de azot pur la un preț de revenire minim.

8. *La sesiunea Societății americane de chimie ținută la Chicago în septembrie 1973, în cadrul secției de îngrășăminte și chimia solului, cercetătorii de la Institutul de cercetări și dezvoltare al Societății Israel Minning Industries (IMI) din Haifa au prezentat noi date în legătură cu procedeul pus la punct de către acestea privind obținerea unui acid fosforic de calitate superioară.*
Pe baza datelor de pilot, s-a construit în Mexic, și este în funcțiune încă din anul 1971, o fabrică de acid fosforic cu o capacitate de 17 500 t/an P_2O_5. Produsul obținut este utilizat în industria detergenților și pentru obținerea îngrășămintelor lichide. Este în curs de montaj o a doua instalație de aceeași capacitate.
Procedeul IMI se bazează pe caracteristica unor solvenți de a extrage selectiv acidul fosforic și de a separa impuritățile în faza apoasă.
Ca solvent, se utilizează di- izopropileterul ușor accesibil, care permite folosirea ca materie primă a unui acid fosforic concentrat cu 53—54% P_2O_5. Extragerea acidului fosforic din materia primă dozată și apoi reextracția acestuia din faza organică necesită numai o treaptă teoretică de transfer de masă.
Natura și conținutul de impurități din acidul dozat influențează echilibrul, în special la faza de extracție.
Cantități mici de impurități sînt extrase concomitent cu acidul fosforic.
O fabrică de acid fosforic care lucrează după procedeul IMI are patru secții principale, și anume :
— extracția acidului — Solventul recirculat este contactat cu acidul fosforic brut dozat într-o baterie de extractoare — decantoare (mixer-settlers).
Majoritatea acidului fosforic trece în faza organică, în timp ce impuritățile se concentrează în acidul rezidual — faza apoasă.
Pentru ca temperatura să fie menținută la valoarea optimă, determinată de conținutul de impurități din acidul fosforic și de proporția dintre acidul extras și cel rezidual, este necesar ca în timpul extracției să se facă răcirea.
— Spălarea. Extractul organic se contactează în contracurent într-o serie de extractoare — decantoare (mixer-settlers) cu o cantitate mică de produs refluxat în vederea eliminării impurităților extrase cu acidul fosforic.
— Reextracția acidului fosforic. Acidul purificat este separat din extractul organic spălat cu ajutorul apei, la o temperatură dată. Pentru a menține temperatura optimă, este necesară încălzirea.
Solventul separat se recirculă la faza de extracție.
— Recuperarea solventului — Diizopropileterul dizolvat în acidul purificat și cel rezidual este purificat prin distilare, într-o coloană de distilare ce lucrează sub vacuum.
Calitatea produsului finit este determinată numai de compoziția acidului fosforic materie primă și de numărul de trepte de spălare a extractului organic.
În tabela 2 se prezintă calitatea acidului fosforic purificat, în comparație cu acidul dozat obținut din roca fosfatică din Carolina de Nord, necalcinată.

Tabela 2

CALITATEA ACIDULUI FOSFORIC OBȚINUT DUPĂ PROCEDEUL IMI, DIN ACID FOSFORIC DE CALE UMEDĂ DIN ROCĂ DIN CAROLINA DE NORD, NECALCINATĂ

	Acid dozat	Acid purificat
P_2O_5	53	49
SO_3 %	3,5	0,83
F p.p.a	3500	370
Fe p.p.m	9600	46
Al p.p.m	3300	3
Ca p.p.m	100	3
Mg p.p.m	5100	2,5

* * *

În S.U.A., s-a pus la punct un procedeu simplificat pentru îndepărtarea mercurului din ape reziduale. Actualmente, s-a încheiat experimentarea la nivel de laborator. Se folosește o instalație convențională de extracție, mercurul îndepărtîndu-se prin complexare cu amine cu o greutate moleculară mare. Procedeul cuprinde patru faze, în primele două mercurul se îndepărtează în proporție de 99,9% din apele reziduale, în celelalte două se recuperează mercurul din solventul care se recirculă.

★

În Marea Britanie, se fac teste de marketing pentru țigări fabricate dintr-un amestec de tutun și material celulozic, obținut din lemn, în proporție de 50 : 50. Decizia firmei producătoare de a testa piața pentru aceste țigări a creat nedumerire, întrucît a fost înființat recent un comitet de stat pentru studierea nocivității fumului.

★

La o termocentrală de 170 Mw din Detroit-S.U.A., se va pune în funcțiune o instalație de purificare a gazelor reziduale pe baza procedeului reținerii bioxidului de sulf cu piatră de var. Procedeul a fost testat cu succes la nivel-pilot, pe o instalație de 1 Mw. Tehnologia va fi comercializată; se specifică, însă, că este susceptibilă de îmbunătățiri, după aplicarea ei la nivel industrial.

★

Standard Oil Co. (Ohio) a propus un proiect pentru obținerea de „combustibil lichid curat din cărbune", în valoare de 73 mil. dolari, care prevede testarea rentabilității îndepărtării sulfului, cenușii și umidității din cărbune prin extracția cu solvenți și alte tehnici. Se prevede construirea unei uzine cu o capacitate de 900 t/zi. Proiectul se va putea realiza în măsura în care și alte firme și-ar aduce contribuția la investițiile prevăzute.

★

S-a demonstrat posibilitatea tehnică de recuperare a zincului, cuprului, fierului

și argintului din deșeurile obținute de la topitoriile învechite de zinc. Producția anuală de deșeuri este de 200 000 t, ele acumulîndu-se deja de 40 de ani. Randamentele de recuperare sînt de 10,5% zinc, 36% fier, 5,4% cupru și 40 g argint/t de deșeu. Valoarea metalelor recuperate din deșeurile pe un an se cifrează la 25 mil. dolari.

★

Se fac încercări de folosire a glicerinei la împrăștierea ceții calde. Glicerina este folosită ca agent de însămînțare, pulverizîndu-se în curentul descendent al unui elicopter.

★

S-a realizat un test pentru identificarea persoanelor hipertensive, care constă în măsurarea cantității de enzimă numită dopamin-β-hidroxilază (DBH), prezentă în sînge. DBH este pusă în libertate de nervii simpatici și catalizează formarea noradrenalinei, un hormon care ajută la menținerea presiunii sîngelui, și a pulsului inimii. Testele efectuate asupra unui număr de 82 de persoane au indicat că pacienții normali au mai puțin de 35 unități DBH/litru de sînge, iar cei suferind de hipertensiune labilă au mai mult de 60 unități DBH/litru de sînge.

★

Studii făcute recent în S.U.A. au evidențiat acțiunea dăunătoare a mercurului asupra reproducerii vulturilor, șoimilor și a altor păsări sălbatice. Au fost cercetați pui, ajungîndu-se la concluzia că o concentrație de 10 p.p.m. de clorură de metilmercur este dăunătoare și calității ouălor. Au fost găsite și urme de DDT în ouă, însă concentrații de 10 ori mai mari decît cele găsite nu influențează grosimea coajei de ou.

★

Cercetătorii de la Departamentul Sănătății din statul New York S.U.A. au elaborat un test imunofluorescent al sîngelui pentru depistarea gonoreei, acest test putînd fi folosit pentru prima dată la depistări în masă. Testul se bazează pe identificarea anticorpilor gonoreei în probe mici de sînge și constă în folosirea unui sistem brevetat de stabilizare a antigenului gonoreei. Acest sistem a fost introdus deja în depistarea clinică a sifilisului și a salmonelei.

★

Două grupuri de cercetători au anunțat noi sinteze de prostaglandină. E. J. Coray și colaboratorii au definitivat o nouă metodă, directă și sterică, care duce la prostaglandine din seria A, putîndu-se obține mai departe prostaglandine din seria E și F. R. B. Woodward și colaboratorii au pus la punct o nouă metodă de sinteză a prostaglandinei F2α.

Am reținut pentru dumneavoastră

Producția de caprolactamă a constituit în ultimii ani, pe plan mondial, consumatorul cel mai dinamic de acid sulfuric. În Europa de vest producția de caprolactamă a crescut în perioada 1960—1973 de peste 12 ori. Față de această creștere, consumul de acid sulfuric pentru caprolactamă în aceste țări de la circa 160 000 t în anul 1960 la aproximativ 2,5 mil. t în 1973, marcînd un indice mediu anual de creștere de 22,5%. În producția de fibre poliamidice, policaprolactama tinde să ocupe pe plan mondial cea mai mare pondere. În anul 1973, din întreaga producție de fire și fibre poliamidice, 54% au fost realizate pe bază de caprolactamă, iar în anul 1978 se estimează că ponderea acesteia va spori la 57%. Cîștigarea acestei poziții se datorește, în mare măsură, perfecționărilor tehnologice care au permis reducerea prețului de vînzare de la 2200 dolari/t, în anul 1960, la 500—700 dolari/t, în anul 1973, în timp ce prețul lînei și a altor fibre naturale a crescut continuu.

La mijlocul anului 1973, pe piața vest-europeană s-a făcut resimțită o criză de caprolactamă provocată, în special, de întîrzierea cu care au fost puse în funcțiune noile capacități de producție. Experții apreciază că echilibrul producție-consum va fi restabilit în vestul Europei abia la mijlocul anului 1975, deși prețul caprolactamei va spori ca urmare a creșterii prețurilor la materiile prime.

Pe piața capitalistă se remarcă, în ultimul deceniu, o creștere a numărului de țări producătoare. Astfel, în timp ce în anul 1960 această producție a fost realizată numai în cinci țări: R. F. Germania, Olanda, Elveția, S.U.A. și Japonia, în anul 1972, numărul țărilor capitaliste producătoare de caprolactamă a sporit la 16. La sfîrșitul anului 1973, din producția totală de caprolactamă din țările capitaliste, 47% a fost asigurată de țările vest-europene, 24% de către Japonia și 22% de către S.U.A.

Pe piața capitalistă se observă, în paralel cu o extindere geografică a producției, o concentrare a companiilor producătoare. În prezent, în lumea capitalistă, șase mari companii dispun de o capacitate de producție de 900 000 t/an. Acestea sînt: BASF — R. F. Germania, DSM — Olanda, Allied Chemical Co. — S.U.A., Bayer — R. F. Germania, Toray Industries — Japonia și Montedison — Snia Viscosa — Italia.

Dinamica capacităților de producție puse în funcțiune în țările capitaliste în perioada 1960—1976 este următoarea, în mii t, previziunile pentru anii 1974 și 1976 fiind făcute pe baza capacităților de producție pentru care s-au prevăzut investiții:

	1960	1965	1970	1973	1974	1976
Europa de vest	48	283	554	776	831	831
din care:						
Belgia	—	—	116	162	192	192
R. F. Germania	30	170	170	170	170	170
Italia	—	42	93	173	173	173
Olanda	13	70	120	160	160	160
Spania	—	—	20	20	20	20
Elveția	5	10	10	16	16	16
Turcia	—	—	—	—	25	25
Anglia	—	—	20	75	75	75
S.U.A.	22	91	252	370	370	463
Brazilia	—	—	—	—	—	35
Columbia	—	—	—	—	—	17
Mexic	—	—	—	40	40	40
India	—	—	—	—	—	20
Japonia	58	252	294	394	394	418
Coreea de Sud	—	—	—	—	33	33

Din examinarea datelor prezentate rezultă că în țările capitaliste europene, în afara sporirii unor capacități de producție în Belgia cu 30 000 t și în afara Turciei, care va pune în funcțiune capacități de producție de 25 000 t, în restul țărilor nu se prevăd noi investiții pentru dezvoltarea producției de caprolactamă. În ceea ce privește ceilalți mari producători din țările capitaliste, numai S.U.A. își mărește capacitățile de producție cu 113 000 t/an și Japonia cu 24 000 t. În schimb, în perioada 1974—1976 apar noi producători ca: Brazilia, Columbia și Coreea de Sud.

Acum un deceniu, majoritatea instalațiilor de caprolactamă porneau de la fenol sau de la ciclohexan și foloseau procedeul Raschig sau Schlach. În această perioadă, consumul de oleum pe tonă de caprolactamă, exprimat în H_2SO_4 — 100%, varia între 1,25 și 1,5 t, precum și un consum de sulf de 0,7—0,8 t pe tona de caprolactamă pentru generarea bioxidului de sulf. Cantitatea de sulfat de amoniu rezultată pe tona de caprolactamă era de ordinul a 4,5 t în cazul acestor procedee. Între timp, Compania italiană Snia Viscoza a elaborat un procedeu care elimină consumul de bioxid de sulf, însă necesită cantități mai mari de oleum. Prima instalație a fost pusă în funcțiune în anul 1961, la o capacitate de producție redusă. Abia în anul 1972, a fost pusă în funcțiune o instalație bazată pe acest procedeu, la Manfredonia în Italia, cu o capacitate de producție de 80 000 t/an. Procedeul Snia Viscosa folosește ca materie primă toluenul și consumă 3 t de oleum exprimat în acid sulfuric 100%. Din proces rezultă circa 4 t sulfat de amoniu.

Un alt procedeu care elimină consumul de bioxid de sulf a fost pus în Japonia de Compania Toray. Acesta constă din fotonitrozarea ciclohexanului și a fost industrializat pentru prima dată în anul 1965. Instalația a fost recent dublată la 24 000 t/an, urmînd ca în acest an instalația menționată să mai sufere o dublare. Procedeul Toray consumă 1,72 t acid sulfuric și produce 2,2 t sulfat de amoniu pe tona de caprolactamă.

Creșterea lentă, dar continuă, a prețului acidului sulfuric și a amoniacului a generat un mare volum de cercetări, pentru perfecționarea procedeelor de fabricare a caprolactamei.

Una din variante este procedeul BASF de hidrogenare a oxizilor de azot. În acest procedeu, oxizii de azot sînt hidrogenați cu ajutorul unui catalizator solid, în mediu de acid sulfuric, cu formare de sulfat de hidroxil amină care este folosit la faza de oximare. Prin acest procedeu consumul de acid sulfuric atinge 2 t pe tona de caprolactamă, iar producția de sulfat de amoniu, 2,6 t. Procedeul a fost aplicat industrial într-o instalație de 90 000 t/an construită la Antwerp, în Olanda, la începutul deceniului trecut.

Compania Inventa a pus la punct un procedeu similar care a fost aplicat pentru prima dată pe scară industrială la Basel, cu o capacitate de producție de 5300 t/an. O a doua instalație ce folosește acest procedeu, avînd o capacitate de producție de 50 000 t/an caprolactamă, se construiește la Pulawy în Polonia. Un alt procedeu ce prezintă interes din punct de vedere economic este procedeul HPO, pus la punct de compania olandeză DSM, la nivel de pilot și industrializată la nivel de 70 000 t/an, de către Ube Industries în Japonia. Acest procedeu consumă sub 1,5 t oleum exprimat în acid sulfuric 100% și produce 1,8 t sulfat de amoniu pe tona de caprolactamă. Procedeul HPO folosește ca materie primă ciclohexanarea provenită din ciclohexan. Amestecul de oxizi de azot proveniți din oxidarea amoniacului peste o sită de platin — rodiu este absorbit într-o soluție-tampon conținînd azotat de amoniu. Soluția este tamponată cu acid fosforic. Această soluție este supusă hidrogenării sub presiune înaltă, rezultînd hidroxilamina. Ciclohexanona introdusă în soluția rezultată de la hidrogenarea oxizilor de azot trece în ciclohexanona oximă, în prezența unui solvent. Oxima rezultată este separată de solvent și tratată cu oleum, cu formare de caprolactamă brută și sulfat de amoniu.

Soluția epuizată rezultată după separarea ciclohexanonoximei este regenerată prin injectarea oxizilor de azot. Consumul de acid fosforic necesar pentru tamponare este minim și determinat numai de pierderi mecanice.

Acest procedeu apare atractiv, din punct de vedere economic, ca urmare a reducerii consumului de acid sulfuric. DSM a continuat cercetările în domeniul fabricării caprolactamei. Recent, DSM a comunicat că a pus la punct un nou procedeu care elimină virtual consumul de acid sulfuric și formarea de sulfat de amoniu ca subprodus. Deși au fost date publicității foarte puține detalii du privire la acest procedeu, se pare că el este identic cu procedeul HPO pînă la faza de trecere a ciclohexanonoximei în caprolactamă.

La această fază, după ce au loc transpoziții Beckmann, acidul sulfuric este neutralizat cu amoniac, cu formarea de bisulfat de amoniu. Bisulfatul de amoniu rezultat este supus pirolizei cu formare de bioxid de sulf, azot și apă. Bioxidul de sulf este folosit la fabricarea oleumului, prin procedeele convenționale. În această situație o instalație de caprolactamă nu va mai consuma acid sulfuric decît pentru acoperirea pierderilor tehnologice, ceea ce va reduce, practic, la cîteva procente din consumul actual, consumul viitor de acid sulfuric. Deocamdată, acest procedeu nu a fost încă industrializat.

Carbochimia, abandonată pe plan mondial ca urmare a dezvoltării petrochimiei, începe să redevină, actuală, în principal nu datorită lipsei mondiale de hidrocarburi lichide care, probabil, vor influența numai în mică măsură dezvoltarea în continuare a petrochimiei, ci datorită faptului că, în cadrul resurselor energetice de perspectivă, cărbunele începe să înlocuiască hidrocarburile lichide naturale, iar valorificarea lui se va face la un nivel superior celui de pînă acum, pe linia gazeificării sau a lichefierii.

În S.U.A. de exemplu, chiar înaintea ostilităților din Orientul Apropiat, se întrevedea o lipsă de combustibil lichid pentru iarna anilor 1973—1974. Aceasta se datorește, pe de o parte, scăderii resurselor de gaze naturale, a dificultăților prin care trec rafinăriile de țiței datorită restricțiilor impuse de conservarea mediului înconjurător, cît și faptului că s-au introdus restricții și la folosirea benzinelor cu plumb și a scăderii volumului extracției de țiței.

Alte surse energetice nefolosite pînă în prezent, ca: energia geotermică, energia solară, energia curentului Gulfstream sau altele de același tip, fie că nu sînt actuale în viitorul imediat apropiat, fie că prezintă o importanță locală. Energia nucleară, la dimensiunile necesarului de perspectivă, de asemenea, nu este de actualitate imediată, așa încît cărbunele rămîne încă pentru multe țări, al căror potențial hidroenergetic nu a fost valorificat, principala resursă energetică, pentru viitorul apropiat. În S.U.A., ca și în multe alte țări, există rezerve mari de cărbuni, dar de cărbuni inferiori, a căror valorificare rațională atît din punct de vedere economic, cît și ecologic, nu poate fi realizată decît în instalații mari, care pot fi echipate cu dispozitive eficiente de reținere a noxelor. Folosirea cărbunelui drept combustibil casnic, în instalații mici sau mobile generează poluări importante, așa încît pentru astfel de scopuri el este transformat în gaz sau combustibil lichid. Pe această linie, cercetările nu sînt de dată recentă, dar acuitatea problemei a amplificat volumul lor în ultimii ani și a grăbit elaborarea unor procedee mai eficiente. Înainte de a trece succint în revistă progresele realizate, este necesar de menționat faptul că pentru gazeificarea cărbunilor există două grupe de procedee distincte, și anume, prin oxidare parțială sau prin hidrogenare. Prin oxidare parțială se obține un combustibil cu o putere calorică redusă, care trebuie prelucrat mai departe, pentru a deveni un gaz natural substituit (SNG), în timp ce prin hidrogenare sau prin hidrogazeificare se obține un combustibil cu o putere calorică satisfăcătoare. Printre procedeele de oxidare parțială se menționează procedeul Lurgi, pentru care se prevăd în S.U.A. extinderi ale căror investiții ating în perioada 1976—1980 640 mil. dolari.

În ceea ce privește hidrogazeificarea, unul din procedeele experimentate pe o instalație-pilot de 75 t/zi lignit este procedeul Hygaz, pus la punct de Institutul de tehnologie a gazelor din Chicago — S.U.A. Procedeul Hygas folosește un reactor dublu cu pat fluidizat în care cărbunele este introdus fin măcinat sub forma unui șlam în ulei pe la partea superioară a reactorului. Pe la partea inferioară, se introduce hidrogenul. În partea de jos a reactorului inferior, prin contactul dintre vaporii de apă și hidrogen cu cărbunele parțial gazeificat ce vine de la reactorul superior, se formează metan, oxid de carbon și hidrogen. Aceste gaze, introduse în reactorul superior, în contact cu cărbunele proaspăt formează fracțiuni volatile și uleiuri ce sînt evacuate.

Hidrogenul necesar reacției de hidrogenare a cărbunilor este format din acțiunea vaporilor de apă asupra gudroanelor ce părăsesc reactorul inferior. Fracțiunile lichide rezultate de la hidrogenare sînt separate și utilizate sub formă de ulei la prepararea șlamului de carbon, în timp ce gazele rezultate, după desulfurare, sînt supuse metanării, pentru a transforma micile cantități de oxid de carbon existente, în metan.

Institutul de tehnologie a gazelor a pus la punct și un procedeu de obținere a hidrogenului, necesar procedeului Hygas, folosind gudroanele de cărbuni ca agent de reducere a oxizilor de fier la un amestec de fier și oxid feros. Acesta descompune vaporii de apă, cu formare de hidrogen și oxizi de fier, la valențe superioare, vapori care sînt reduși din nou cu ajutorul gudroanelor.

Institutul de tehnologie a gazelor a pus, de asemenea, la punct şi un procedeu de gazeificare denumit V-Gas, indicat la termocentrale de 50—100 MW, fără să creeze probleme în legătură cu poluarea aerului. La sfîrşitul acestui an se va pune în funcţiune o instalaţie experimentală. Se afirmă că principalul avantaj al acestui procedeu constă din faptul că instalaţia poate fi utilizată pînă la o zecime din capacitate, aşa încît poate fi folosit în condiţii foarte variabile de exploatare. Cărbunele măcinat este introdus într-un prim gazeificator, unde, în contact cu o cantitate limitată de aer, asigură arderea parţială a gudroanelor, reducînd astfel tendinţa de aglomerare. Cărbunele astfel preparat este introdus într-un al doilea gazeificator, într-un pat fluidizat în contact cu aerul şi vaporii de apă. Acestea se obţin prin valorificarea căldurii degajate de la primul gazeificator.

Compania Westinghouse Electric Corporation a pus la punct un alt procedeu de gazeificare, într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de prelucrare de 0,5 t/oră. În acest procedeu se foloseşte un sistem multiplu de straturi fluidizate. Se afirmă că procedeul menţionat prezintă avantajul că nu este influenţat de tendinţa de aglomerare a cărbunilor datorită gudroanelor. Experţii apreciază că în viitorul apropiat singurul combustibil casnic care nu creează probleme în legătură cu poluarea aerului este gazul natural substituit, realizat prin gazeificarea cărbunelui. Pentru S.U.A., unde problema este foarte acută, ar fi fost necesară asigurarea producţiei de gaze naturale substituite pe scară largă industrială, începînd chiar din anul 1974, dar stadiul actual al tehnologiilor nu permite extinderea producţiei acestor gaze înainte de anii 1976—1977, vîrful de producţie fiind prevăzut pentru anul 1979. În perioada 1976—1979 sînt prevăzute investiţii de ordinul a 2,5 miliarde dolari, din care circa 700 mil. dolari în perioada 1976—1977 şi 1,8 miliarde dolari în perioada 1978—1980.

Baza de materii prime pentru industria chimică organică este o problemă foarte intens analizată în ultimul timp. Este cunoscut faptul că în primele patru decenii ale secolului nostru cărbunele a constituit materia primă de bază care a permis dezvoltarea producţiei de medicamente, coloranţi, tananţi sintetici, răşini sintetice de tipul bachelitei etc. După cel de al doilea război mondial, baza principală de materii prime pentru produsele chimice organice a devenit ţiţeiul, fapt ce a permis o dezvoltare rapidă şi de mari dimensiuni a polimerilor. Producţia de produse chimice organice a evoluat pe plan mondial după cum urmează:

Anul	Total produse mil. t.	din care % din ţiţei
1950	7,5	44
1955	10,5	55
1960	20,5	64
1965	36,5	78
1970	67,5	80

Pentru ţările vest-europene dintr-un volum total de produse chimice organice de circa 6 mil. t în anul 1960, cele pe bază de ţiţei au reprezentat circa 2,6 mil. t, în timp ce în anul 1970 la o producţie totală de circa 23 mil. t, produsele organice provenite din ţiţei reprezentau circa 19 mil t, indicele mediu de creştere a producţiei de produse organice pe bază de ţiţei atingînd 23% în deceniul 1960—1970. Pentru deceniul 1970—1980 indicele mediu anual de creştere al acestor produse pe bază de ţiţei este prevăzut a fi de circa 10%. În ultimii douăzeci de ani, investiţiile din industria petrochimică a ţărilor vest-europene au atins circa 8 miliarde dolari, iar în întregul sistem al ţărilor capitaliste circa 30 mil. dolari. Conform unor estimări recente, necesarul mondial de energie exprimat în miliarde tone cărbune a prezentat în ultimele două decenii următoarea dinamică, care a fost extinsă pînă în anul 2000:

Combustibil	1960	1970	1975	1980	2000
Cărbune	2,2	2,4	2,9	3,2	4,0
Energie nucleară	—	0,1	0,3	0,6	4,5
Ţiţei	1,3	2,9	3,8	4,8	10,0
Gaze naturale	0,6	1,4	1,6	2,0	3,6
Alte surse	0,3	0,4	0,5	0,6	0,9
TOTAL	4,4	7,2	9,1	11,2	23,0

În comparaţie cu acest necesar, în tabela de mai jos se dau rezervele mondiale de combustibili la nivelul începutului anului 1973, în miliarde tone combustibil convenţional:

Combustibilul	Rezerve certe	Rezerve probabile	Rezerve totale
Gaze naturale	65	110—210	175—275
Ţiţei	120	550—600	670—720
Cărbune	600	7 000	7 600

Este de remarcat faptul că ţările socialiste deţin, conform aceloraşi estimări, următoarele rezerve certe: 21 miliarde t gaze naturale, 19 miliarde t ţiţei şi 235 miliarde t cărbune.

În ipoteza creşterii consumului mondial de ţiţei cu un indice mediu anual de 7%, rezervele certe mondiale ar fi suficiente pînă în anul 1992, aşa încît investiţiile acordate explorării şi exploatării unor noi zăcăminte vor spori simţitor în anii care urmează.

În ceea ce priveşte industria petrochimică, aceasta nu consumă cantităţi prea mari de hidrocarburi, în comparaţie cu consumul acestora, în scopuri energetice. În tabela de mai jos se indică, în procente, consumul de hidrocarburi al industriei chimice, faţă de consumul total de hidrocarburi al zonei respective, în perioada 1970—1990:

	1970	1980	1990
S.U.A.	3,5	4,9	7,5
Europa de vest	5,7	8,6	11,5
Japonia	9,5	10,4	11,6
Restul lumii	2,9	3,2	5,1
Total	4,2	5,7	8,2

Din examinarea acestei prognoze, rezultă că datorită rolului social pe care îl deţine industria chimică prin fibrele sintetice, materialele plastice, cauciucurile sintetice şi alte produse petrochimice, industria petrochimică va continua să se dezvolte în anii care urmează, consumul de hidrocarburi destinat acestui scop marcînd, în următoarele două decenii, atît pe plan mondial, cît şi în majoritatea ţărilor, o dublare a ponderii pe care a ocupat-o în anul 1970 în consumul de produse petroliere din acel an.

În tehnologia industriei îngrăşămintelor, o trecere în revistă a procedeelor puse la punct în ultimii ani duce la semnalarea următoarelor procedee:

— Un procedeu pentru obţinerea acidului azotic concentrat, pus la punct de Humphreys şi Glasgow, care necesită investiţii şi cheltuieli de exploatare mici. Oxidarea amoniacului decurge la 8 at., la temperaturi între 850 şi 900°C, cu un randament de oxizi de azot de 95—97%, în prezenţa unei site de platin-rodiu drept catalizator. Absorbţia oxizilor de azot decurge tot la 8 at., în acid azotic diluat, obţinîndu-se un acid de pînă la 98%.

— Un procedeu de concentrare a acidului azotic, pus la punct de compania japoneză Sumitomo Chemical. În acest procedeu, oxizii de azot sînt trecuți printr-un condensator-decomposer, în care se introduce acid azotic diluat (60—65%). În acest reactor în care procesul decurge la temperatura de 200°C, acidul azotic de 60% este descompus în oxizi de azot și apă. Oxizii de azot sînt recuperați și absorbiți în acid azotic de 70%. Gazele neabsorbite sînt spălate într-un nou absorber cu acid azotic de 80% în care sînt absorbite. În final, se obține un acid azotic fumans. Principalul avantaj al acestui procedeu constă în eliminarea pompelor și a compresoarelor auxiliare și în obținerea, în paralel, a acidului azotic concentrat și diluat în proporțiile dorite.

— Procedeul Kellog Lopker de fabricare a acidului fosforic. Acest procedeu a fost pus la punct în anul 1968 și se afirmă atunci că el permite reducerea prețului de cost cu 15%, în comparație cu procedeele convenționale. După patru ani de la punerea în funcțiune a primei instalații industriale, s-a constatat că reducerea efectivă a prețului de cost este de 25%, în comparație cu procedeele convenționale. Principala cale de reducere a prețului de cost constă în modul diferit în care are loc atacul fosforitelor cu acid sulfuric, în controlul condițiilor de lucru și în utilajul folosit. Elementul cheie al noului procedeu constă dintr-un reactor cu buclă de recirculație echipat cu un analizor automat de anioni SO_4. Reactorul constă din două vase verticale, așezate unul deasupra celuilalt și interconectate pentru a asigura o recirculare. Dizolvarea rocii fosfatice în acid sulfuric are loc în vasul inferior, de unde este pompată sub formă de șlam în vasul superior unde are loc o concentrare; din vasul superior, masa de reacție curge prin gravitate în vasul inferior. În aceste condiții, noul procedeu prezintă următoarele avantaje:

— se reduce necesitatea de măcinare a rocilor fosfatice;

— se reduce durata de ședere a reactanților în reactor;

— se formează cristale mari uniforme de gips care permit folosirea unei viteze sporite de filtrare;

— reactorul nu deține organe interne în mișcare.

Ca materii prime, în procedeul descris se folosesc: acid sulfuric de 78%, fosfați de Maroc sau de Florida și acizi grași bruți ca agent de antispumare. Ca produse finale rezultă gipsul și un acid fosforic de 32%. O comparație între procedeul convențional și procedeul Kellog-Lopker rezultă din următoarea tabelă:

	Procedeul convențional	Procedeul nou
Gradul de recuperare al acidului fosforic %	95	96
Numărul de operatori pe schimb	2—3	1—2
Consum de energie electrică kWh pe tonă de acid	105	42
Consum de aburi pe tona de acid, tone	0,8	0,6
Cheltuieli de întreținere în % din investiție	9	6
Durata de ședere a masei de reacție în reactor, ore	7—8	2—2,5

— Procedeul Fisons de fabricare a acidului fosforic pe cale umedă în două faze, procedeu ce va fi industrializat pentru prima dată în acest an într-o instalație ce se construiește la Trepca, în Iugoslavia. Procedeul hemihidrat-dihidrat cuprinde un reactor în plus față de procedeul convențional dihidrat. Procedeul nou permite obținerea unui acid fosforic cu concentrații între 45 și 54%, în funcție de necesități. În primul reactor în care are loc atacul fosforitelor cu acid sulfuric se formează acid fosforic și sulfat de calciu sub formă de hemihidrat. În turtele rezultate de la filtrare conținînd sulfatul de calciu hemihidrat sînt înglobate mici cantități de acid fosforic. Pentru extracția acestora, turtele cu hemihidrat sînt introduse într-un vas cu agitator în care se adaugă mici cantități de acid sulfuric. În acest mod, hemihidratul trece în dihidrat iar P_2O_5 coprecipitat trece în faza lichidă. Șlamul rezultat este filtrat, filtratul fiind reciclat la prima fază de atac la prepararea hemihidratului. Turtele de dihidrat sînt apoi spălate cu apă, pentru extracția acidului fosforic antrenat. Prin introducerea celui de al doilea reactor în procedeul în două faze, în comparație cu procedeele convenționale, investițiile sporesc cu 15%, dar gradul de recuperare al P_2O_5 în procedeul descris devine mai avantajos.

— procedeul Mimfos de fabricare a fosfatului monoamonic pus la punct de grupul Fisons. Fosfatul monoamonic se obține prin tratarea acidului fosforic cu 49—50% P_2O_5 (obținut pe cale umedă) cu amoniac. Reactorul de neutralizare parțială a acidului fosforic este prevăzut cu dispozitiv de amestecare și funcționează la presiunea de 3 at. Dacă se folosește ca materie primă acid fosforic de 52% P_2O_5, se simplifică instalația renunțîndu-se la vaporizatorul de amoniac, întrucît reacția decurge prin injectarea de amoniac lichid în reactor.

Fosfatul monoamonic fierbinte, care a rezultat este pulverizat într-un turn de granulare de o construcție foarte simplă. Turnul este aerat natural, iar la baza lui are un braț rotativ care colectează produsul și îl dirijează spre gura de evacuare. Produsul rezultat este întrodus într-un uscător cu tambur rotativ încălzit cu foc direct.

Principalul avantaj al acestui procedeu constă în prețul de cost redus care se transportă acidul fosforic. El conține 58% P_2O_5 și costul transportului este cu 30% mai mic decît în cazul acidului fosforic. Fosfatul monoamonic poate fi utilizat ca atare sau în amestec cu alte elemente nutritive.

★

Criza mondială de hidrocarburi orientează cercetările spre noi materii prime care, în perspectivă, apar ca inepuizabile. În acest sens, hidrații de carbon prezintă mult interes pentru industria polimerilor, întrucît ei se regenerează anual prin agricultură. Pe această linie, precum și pe ideea prelucrării enzimatice a hidraților de carbon, respectiv cu ajutorul bioingineriei, se întrevăd noi posibilități de a obține produse noi din materii prime regenerabile și cu un consum de energie foarte redus. Laboratorul Biochimic Hayashibura din Japonia a realizat, pornind de la amidon, un material plastic transparent, biodegradabil, sub denumirea de pollulan.

Pollulanul este o polimaltotrioză liniară, cu o greutate moleculară de 49 000. Produsul se prezintă sub forma unei pulberi, care, după adăugarea unei mici cantități de apă, poate fi prelucrată sub forma de filme sau fibre.

Pollulanul este foarte solubil în apă, dar gradul de solubilizare al acestui polimer poate fi redus după dorință prin esterificare sau eterificare. În acest sens, pollulanul poate fi adus din punct de vedere al proprietăților fizice la cele ale polistirenului. Filmul astfel obținut nu este toxic și este impermeabil la oxigen.

În ceea ce privește costul polimerului, se afirmă că acesta depinde de capacitatea de producție a instalației. În Japonia, o instalație cu o capacitate de producție de 10 000 t/an costă în jur de 1 dolar/kg.

Microorganismul folosit pentru transformarea amidonului în polimerul menționat este o drojdie din specia Pollularia pollulans. Polimerul obținut este separat din masa de fermentație și purificat printr-un procedeu industrial. Datorită faptului că în soluție polimerul are adezivitatea gumei arabice, el poate fi folosit ca material adeziv.

Cercetătorii se mai gîndesc și la folosirea acestui polimer ca aliment dietetic, întrucît este inert în organism și se elimină integral. Filmele făcute din acest polimer pot fi folosite la ambalarea alimentelor, întrucît sînt impermeabile la oxigen și se dizolvă de trei ori mai repede în apă decît alcoolul polivinilic. În același mod se pot ambala vitamina C sau enzimele sensibile la acțiunea oxigenului atmosferic. Ca aliment, are gustul pîinii, fără să aibă valoare calorică.

Consumul mondial de aminoacizi marchează o tendință de creștere în actualul deceniu. Aceasta este concluzia ce se desprinde dintr-un studiu întocmit recent de Biroul de studii industriale și cooperare al Institutului francez de petrol. Această concluzie coincide și cu cea emisă de specialiștii organizației Pieței Comune și se bazează pe necesitatea creșterii consumului de aminoacizi în alimentația animalelor, ca adaos în alimentația umană, în industria de medicamente, precum și ca intermediari pentru industria chimică.

Este de subliniat faptul că 80% din necesarul de proteine al țărilor Pieței Comune, destinat alimentației animalelor, este procurat din import, în principal din S.U.A.

Volumul anual al producției mondiale de aminoacizi atinge, conform unor estimări recente, 500 mil. dolari. Principalul consumator de aminoacizi îl constituie nutreturile. Industria de medicamente nu consumă decît circa 2% din producția mondială de aminoacizi.

Din tabela de mai jos rezultă capacitatea mondială în mii tone pe an și consumul prevăzut pentru anul 1980, în mii tone:

	Capacitate 1973 mii t	Consum 1980 mii t
acid L-glutamic	200	300—330
L-glicină	12	12—15
L-lisină	16	60—70
DL-metionină	92	100—140
L-triptofan	0,1—1	1—5

În prezent, compania vest-germană Degussa își extinde capacitatea de producție de la instalația de metionină de la Antwerp — Belgia și construiește o nouă instalație de metionină cu o capacitate de 16 000 t/an în S.U.A. După punerea în funcțiune a acestora, compania Degussa va dispune de o capacitate totală de producție de 46 000 t/an metionină.

Compania franceză Sias a construit, în cooperare cu o companie japoneză, o instalație de L-lisină de 5000 t/an.

Spre deosebire de acestea, alte companii producătoare de aminoacizi au abandonat fabricația acestora. Astfel, compania Dow Chemical a oprit fabricația de glicină și metionină, iar companiile Hercules, Merck și Pfizer și-au întrerupt producția de acid glutamic. Se pare că aceste hotăriri sînt determinate de incompleta utilizare a capacităților de producție existente. Astfel, în cazul metioninei, față de o capacitate de producție totală de 92.000 t, consumul anului 1973 nu a depășit 70 000 t, iar în cazul glicinei, consumul nu depășește jumătate din capacitatea de producție existentă. Producătorii sînt dezarmați de faptul că prin sinteză rezultă întotdeauna produsul racemic, iar biologic, este activ numai unul din izomerii optici și anume izomerii L, cu excepția metioninei în care izomerul DL are o activitate acceptabilă. Or, separarea izomerului optic din amestecul celor doi izomeri și racemizarea izomerului inactiv, din punct de vedere biologic, pentru valorificarea acestuia, implică costuri importante. Obținerea aminoacizilor prin biosinteză, care duce la izomerii biologic activi și care nu necesită materii prime necostisitoare, decurge încă cu randamente slabe.

Creșterea prețului proteinelor ca urmare a interzicerii exportului de făină de soia din S.U.A. a avut ca urmare o creștere a prețurilor aminoacizilor. În Franța, prețul metioninei a crescut de-a lungul anului 1973 de la 1,60 la 4,20 dolari/kg, iar prețul L-lizinei a crescut de la 2,30 la 9,30 dolari/kg.

Din datele existente, rezultă că acidul L-glutamic este, pe de o parte, aminoacidul de cel mai mare tonaj. El este produs prin fermentație, deși există și un procedeu de sinteză pornind de la acrilonitril. Consumul mondial de acid glutamic a crescut de trei ori în ultimii zece ani. În actualul deceniu, se întrevede o creștere medie anuală între 6 și 8%. Este posibil ca estimarea să fie depășită, dacă acidului glutamic i se găsesc utilizări la fabricarea unor fibre sintetice sau a unor poliaminoacizi folosiți ca liant al altor fibre la fabricarea pielii artificiale. În Japonia, două companii și-au dublat recent capacitatea de producție a unor rășini pe bază de acid glutamic, ajungînd, în prezent, la o producție de 2500 t/an.

Marele producător de acid glutamic al lumii este Japonia, care în anul 1973, a produs circa 140 000 t, în timp ce S.U.A. a produs numai 20 000 t. Principala sa utilizare constă în aromatizarea unor produse alimentare.

Cel de al doilea aminoacid, în ceea ce privește tonajul, este d-l metionina care se obține prin sinteză din acroleină, metilmercaptan și acid cianhidric.

În ultimul deceniu, producția de metionină a crescut în medie cu 29% anual.

Cel mai mare indice de creștere al producției întîlnit la aminoacizi este cel al l-lisinei la care producția a crescut între anii 1967 și 1972 cu o medie de 43% anual, producția mondială de lisină crescînd de la 2000 t în 1967 la 15 000 t în anul 1972. Pentru anul 1974, se prevede o creștere a consumului de lisină de 25 000—30 000 t, ca urmare a reducerii importului de făină de soia. Lisina se obține prin fermentație și la o creștere a șeptelului cu 7—8% pe an, consumul de lisină, numai în acest scop poate atinge în anul 1980—40 000—45 000 t.

În afară de aceasta, l-lisina mărește valoarea proteică a cerealelor în consum uman. Prin adaosul de lisină de 2 kg pe tona de cereale, creșterea în greutate a unui porc prin sporul de carne rezultat este de 30% la o creștere a costurilor numai de 4%. Se apreciază că la nivelul anului 1980, pentru îmbunătățirea valorii proteice a cerealelor, consumul mondial de lisină va atinge valori între 10 000 și 20 000 t.

Este interesant de semnalat faptul că după anul 1947, cînd Woodward a sintetizat primii poli -α-aminoacizi obținînd polimeri ce au putut fi filați sub forma de fibre numeroși cercetători au încercat, în mod special, în Japonia să obțină din acid glutamic un polimer filabil. Recent, s-a obținut un poliacid glutamic al cărui aspect, luciu, absorbție de umiditate și a altor proprietăți este asemănător mătăsii. El este rezistent la agenții chimici, cu excepția alcaliilor, dar fiind o proteină el este descompus de microorganisme.

Acidul poliglutamic este preparat prin coagularea din soluție a unui poliglutamat alcalin cu o soluție de acid fosforic. Fibra obținută are o densitate de 1,46, în timp ce mătasea naturală are densitatea de 1,32. Temperatura de descompunere este de 265—276°C, ceva mai joasă decît a mătăsii (326°C), dar suficient de ridicată pentru a putea fi utilizată. Absorbția de umiditate este similară cu cea a mătăsii, iar comportarea la electricitate statică este asemănătoare cu a bumbacului.

În ceea ce privește proprietățile chimice, noua fibră este rezistentă atît la acizii minerali (clorhidric, sulfuric, azotic), cît și la cei organici (formic și acetic). La temperatura camerei este insolubilă în hidrocarburi, precum și în solvenții în care se dizolvă mătasea și poliamidele. Fibra este solubilă și se dizolvă în soluții 0,02 N NaOH. Ea este descompusă de unele microorganisme, precum și de tripsină.

În cadrul rafinăriei de la Bratislava, Slovnaft Narodny Podnik, a intrat în funcțiune o nouă unitate de condensare catalitică. Aceasta va produce anual 50 000 t cumen, folosind ca materie primă un amestec de benzen și propilenă. Fabrica a fost proiectată de UOP Process Division, aparținînd companiei Universal Oil Products și construită de societatea CJB Processes.

★

Republica Democrată Germană și Republica Populară Polonă au semnat, de curînd, un contract de colaborare privind un program comun de investiții pentru fabricarea unor produse chimice, de cercetare și dezvoltare în sectorul agrochimic.

În acest sens, Polonia va construi fabrici pentru producerea: sulfurii de carbon, polistirenului, oxo-alcoolilor, clorului și policlorurii de vinil, în cantități suficiente pentru a satisface necesarul ambelor țări. În schimb, R. D. Germană va asigura necesarul de clorură de vinil, poliuretani, normal parafine, fluorocarburi și alchili benzeni.

Cele două țări vor organiza, în comun, un sistem de specializare în producerea coloranților, produselor farmaceutice și a celor de tonaj mic, precum și a agenților de protecție. De asemenea, își vor uni efortul în cercetare, pentru producerea insecticidelor organo-fosforice și carbamidice, în vederea înlocuirii DDT-ului și a altor hidrocarburi clorurate.

★

În Grecia, se construiește, în colaborare cu firma niponă Mitsubishi Corp., o fabrică pentru producerea bioxidului de mangan, pe cale electrolitică.

Producția la o capacitate de 1 000 t/lună va începe în anul 1975.

O mare parte din produsul finit se va exporta.

★

Pentru a răspunde cererii, tot mai mari de clorat de sodiu, Societatea Erco Ind. mărește producția fabricii de la Vancouver-Canada. În acest scop, se va monta o linie nouă de celule de electroliză, care va produce un plus de 9 000 t/an.

Costul acestei extinderi este de 650 mii lire.

Proiectarea aplică ultimele noutăți în acest domeniu tîat în ceea ce privește protecția mediului încon-

jurător, cît şi celulele de electroliză care vor fi echipate cu anozi de dimensiuni stabile. Aceasta va duce la o economisire a energiei cu 20 %.

★

Noile instalaţii ce se vor construi în cadrul Combinatului de îngrăşăminte complexe de la Bandar Shahpur în Golful Persic-Iran vor costa 322 mil. dolari.
Proiectarea, ingineria şi construcţia acestora este asigurată de Societatea Davy Power Gas. Fabrica de acid fosforic, cu o capacitate de 480 t/zi, se va mări la 1 000 t/zi, lucrînd după procedeul belgian Prayon.
Se va monta o instalaţie nouă de fosfat monoamoniacal, cu o capacitate zilnică de 600 t, care va utiliza procedeul Minifos-Fisons. Investiţiile vor dura 18 luni, producţia urmînd a începe în anul 1975.
Celelalte fabrici care se vor realiza sînt: una de amoniac de 1000 t/zi şi alta de uree de 1 500 t/zi.

★

Pe baza unui contract semnat cu CJB Projects, Uniunea Sovietică măreşte producţia de para-xilen de la Novopolotsk, cu 6 000 t/an faţă de cea existentă de 40 000 t/an.
Valoarea echipamentului ce se va monta este de 500 mii lire şi urmează a fi gata la sfîrşitul anului 1974.
Această extindere are la bază tehnologia ICI.
Sporul de producţie realizat va servi ca materie primă la fabricarea dimetiltereftalatului, intermediar pentru fibrele poliesterice ce se realizează în cadrul complexului de la Moghilev.

★

Producţia industriei chimice a Republicii Democrate Germane se va dubla în anul 1975, faţă de anul 1970.
Cea mai mare rată a creşterii o va înregistra industria de fibre sintetice care va ajunge în perioada amintită, de la 47 000 t anual, la 100 000 t.
Producţia de materiale plastice se va mări de la 490 000 t, la 900 000 t şi cea de îngrăşăminte cu azot, de la 449 000 t N, la 800 000 t N.
Valoarea producţiei produselor farmaceutice va creşte cu 170%.

Conform statisticilor publicate, în anul 1971 producţia industriei chimice a reprezentat 14,3% din producţia industrială totală, fiind pe locul al 2-lea după industria constructoare de maşini.
În ceea ce priveşte producţia chimică pe cap de locuitor, R. D. Germană ocupă locul al 2-lea după Statele Unite, iar pe ansamblul industriei, locul 7 în lume.

★

Compania Pakistan Fertilizer a semnat, de curînd. un contract de colaborare cu firma Sim-Chem, pentru a construi, cu ajutorul tehnic al acesteia, o fabrică de îngrăşăminte la Carachi.
Valoarea contractului este de 1 mil. lire şi constă în proiectarea, ingineria şi montarea unei instalaţii care va produce anual 200 000 t ureofosfaţi de amoniu de tipul 27:27:0, după procedeul englez Scottish Agricultural Ind. (S.A.I.).
O parte din echipamentul necesar va fi fabricat în Pakistan.
Intrarea în funcţiune va avea loc în anul 1975.

★

Uniunea Sovietică va importa de la firma franceză Krebs tehnologia şi echipamentul necesar pentru o instalaţie de clorat de potasiu ce va fi montată în cadrul Combinatului de hîrtie şi celuloză de la Ust-Ilm.
Utilajele vor fi livrate în 1975—1976.

★

Cel de al doilea mare complex petrochimic planificat a se realiza în Coreea de Sud, în zona Yosu-Kwangyang, include o fabrică de amoniac de 1 500 t/zi, alta de metanol de 1 000 t/zi şi instalaţii pentru producerea anuală a 230000t uree şi îngrăşăminte complexe.
În prima etapă investiţiile se ridică la 151 mil. dolari, din care o mare parte vor fi asigurate de firme nipone.

★

Firma Friederich Uhde construieşte în Maroc o fabrică mare pentru obţinerea acidului fosforic pe cale umedă, după procedeul nipon Nissan Chem. Ind.
Se afirmă că, avînd o capacitate anuală de 360 000 t P_2O_5, este cea mai mare de acest fel din lume.

★

Pe baza unui contract semnat cu R. S. F. Jugoslavia privind predarea la cheie, firma Lurgi construieşte la Kosovoka Mitrovica o fabrică de acid fosforic cu 50% P_2O_5 fără fază de concentrare.
Începînd cu anul 1974, cînd va intra în funcţiune, instalaţia va produce, anual, 50 000 t P_2O_5, după procedeul Fisons cu semihidrat.
Ca materie primă se va utiliza fosforita de Maroc.
Faţă de creşterea accelerată privind necesarul de melamină, Societatea DSM a hotărît să mărească producţia instalaţiei de la Geleen-Olanda. Desvoltarea acesteia, care în momentul de faţă produce 40 000 t/an, se va realiza în două etape. În prima, se vor obţine în plus 20 000 t/an, urmînd ca la sfîrşitul anului 1975 să se realizeze 60 000 t/an.
Cea de a doua etapă, care este încă în discuţie, are în vedere construirea unei noi fabrici de 40 000 t/an ce ar urma să intre în funcţiune în anul 1978.

★

Societatea Union Carbide construieşte, în nordul Franţei, la Calais, o instalaţie pentru electrozi de grafit, care va costa 30 mil. dolari.
Prevăzută să intre în funcţiune în anul 1976, aceasta va produce numai electrozi mari, necesari pentru arcurile electrice ale cuptoarelor din industria oţelului.
La alegerea amplasamentului s-a avut în vedere transportul pe apă al materiilor prime, cît şi a produsului finit, din care o parte se exportă.

★

În R. D. Germană, în cadrul Combinatului de la Dessau a început producţia la scară industrială a azotatului de bariu, după un procedeu nou. Ca materie primă se foloseşte barita din regiunea Turingia şi Vogtland.
În felul acesta, producţia totală din această ţară ajunge la 185 tone.

★

Intreprinderea Duna din R. P. Ungară, specializată în prelucrarea petrolului, poartă discuţii cu Uniunea Sovietică, privind achiziţionarea unei fabrici, inclusiv echipament, pentru producerea anhidridei maleice, aceasta făcînd parte dintr-un program vast de dezvoltare a industriei petrochimice.
Produsul finit va fi exportat în special în Austria.

★

La sfîrşitul lunii septembrie 1973, a început, în R. P. Polonă, construcţia conductei care va lega fabrica de acid sulfuric de la Police, de portul Szczecin. Investiţiile sînt apreciate la 46 mil. zloţi. În felul acesta se va reduce costul transportului per tona de acid sulfuric de la 130 zloţi la 55 zloţi.
Conducta va transporta anual 1 mil. tone acid care va fi exportat în vapoare de 16 000 dwt.
În anul 1974 se vor produce la Police peste 1,3 mil. tone acid, urmînd ca pînă în anul 1980 să se ajungă la 2,8 mil. t/an.

★

Pe baza unui contract semnat în septembrie 1973, societatea niponă Mitsubishi va acorda sprijin tehnic şi material Irakului, pentru dezvoltarea complexului de îngrăşăminte de la Basrah.
În valoare de 100 mil. dolari, contractul prevede livrarea unei instalaţii de amoniac şi alta de uree, cu o capacitate zilnică fiecare de 1 300 t. Darea în funcţiune este prevăzută peste 3 ani de la semnarea contractului.
Producţia de uree va asigura necesarul intern şi va crea disponibilităţi mari şi pentru export.

★

Societatea Houston Natural Gas a semnat un contract privind cumpărarea de metanol de calitate combustibil din Arabia Saudită, care are în construcţie o fabrică de 10 000 t/zi megametanol.
Livrarea va începe din anul 1976.

★

În cadrul complexului de la Ludwigshaffenx—Republica Federală Germania, Societatea BASF va mări producţia de 2-etil hexanol cu încă 60 000 t/an.
Noua capacitate urmează să fie gata la sfîrşitul anului 1974.
Producţia de etil hexanol a acestei companii însumează 225 mii t/an.

★

Pînă în anul 1976, urmează a se realiza în Polonia, la Bydgoszcz, în colaborare cu Petrocarbon Developments-Anglia, un complex pentru producerea epiclorhidrinei. Valoarea contractului este de 5 mil. lire şi prevede o instalaţie pentru producerea anuală a 24 000 t alchil clorură şi alta pentru 24 000 t epiclorhidrină.
Petrocarbon va asigura ingineria, proiectarea, echipamentul, montarea şi punerea în funcţiune a ambelor fabrici.
Produsele secundare care constau din compuşi cu clor sînt prevăzute a fi arse şi transformate în acid clorhidric care se recuperează.

★

La Terni, lîngă Roma, se construieşte o fabrică pentru producerea silicei active cu o capacitate anuală de 33 000 t, care va lucra după tehnologia PPG.
Intrarea în funcţiune va avea loc în anul 1976.

★

Societăţile nipone Mitsubishi Petrochemical şi Mitsui Petrochemical au planificat realizarea unor instalaţii pentru tratarea gazelor ce conţin NO_x de la fabricile de etilenă. Procedeul aplicat prevede reducerea oxizilor de azot cu amoniac, utilizînd un catalizator din metal nepreţios, cu o structură cristalină specială.
Prima societate va trata asemenea gaze la un debit de 860 000 m³/oră în cadrul fabricii de etilenă cu o capacitate anuală de 400 mii t, ce va fi gata în anul 1976 la Kashima.
Cea de a doua are în vedere unităţile de etilenă în construcţie la Iwakuryi şi Otake, unde vor rezulta 70 000 m³/oră gaze pentru fiecare instalaţie.

★

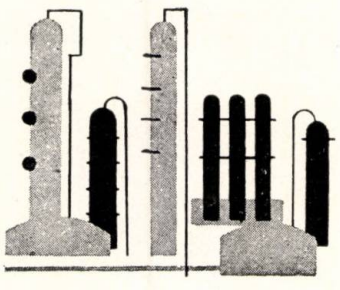
În Japonia, la Onahama, s-a terminat montarea unei fabrici de formaldehidă, cu o capacitate anuală de 36 000 t ce va lucra după procedeul Nissui-Topsoe, fiind a doua fabrică din Japonia care aplică metoda. Procedeul are la bază oxidarea catalitică a metanolului folosind un catalizator pe bază de oxizi de fier-crom-molibden şi permite obţinerea formaldehidei soluţie 50% de puritate mare şi foarte stabilă.

★

În Italia, la Ferentino, a intrat în funcţiune fabrica de detergenţi pudră, cu o capacitate anuală de 80000 t. Construcţia a durat 2 ani şi a costat 46,7 mil DM, fiind prevăzută să se extindă pentru a produce şi detergenţi lichizi.
Consumul anual de detergenţi în această ţară este de circa 270 000 t pentru maşini şi instalaţii şi de 120 000 t pentru scopuri gospodăreşti.

★

Societatea ungară Chemokomplex a semnat un contract de colaborare cu de Nora, privind construirea unei fabrici de clor-hidroxid de sodiu, în cadrul combinatului chimic Borsod de la Kazincbarcika.
În valoare de 10 500 mil. lire italiene, aceasta prevede ca de Nora să asigure ingineria, utilajele şi montarea acestora, astfel ca instalaţia să fie gata la sfîrşitul anului 1976.
Capacitatea de producţie va fi de 110 000 t clor/an, fabrica urmînd a fi echipată cu celule de electroliză cu mercur de tip Nora, cu anozi dimensional stabili (DSA).
Clorul va fi utilizat în întregime la fabricarea policlorurii de vinil din cadrul complexului planificat a se realiza tot aici.



• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Sorbția bioxidului de sulf, acidului sulfhidric și bioxidului de azot pe rășini schimbătoare de ioni. Prin tehnici de sorbție au fost studiate viteza și caracteristicile de încărcare la echilibru la sistemele: 1) Durolite A6 — bioxid de sulf, la 35°C; Amberlyst 26 — acid sulfhidric, la 25 și 35°C. La Durolite 6A au fost adăugate și patru rășini Amberlyst diferite. Studiile au avut drept scop determinarea potrivirii unor rășini macroreticulare, schimbătoare de ioni, la îndepărtarea bioxidului de azot.

Natura curbelor trasate sugerează că un proces complex de difuzie controlează vitezele de sorbție. Atît viteza, cît și caracteristicile de încărcare la echilibru ale rășinilor sînt excelente, dar caracteristicile de desorbție sînt slabe, ceea ce sugerează reacții cu matricea. Ca urmare, refolosirea rășinilor pentru scopuri de sorbție repetată nu este adecvată în cele mai multe cazuri.

Vaidyanathan, A. S. și Youngquist, G. R., Ing. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **12**, nr. 4, dec. 1973, p. 288—293.

Studierea echilibrului heterogen în sistemele Co-O și CoO-SiO_2 folosind metoda cromatografică. Informațiile existente privind sistemul Co—O și CoO—SiO_2 sînt puține și contradictorii, fapt pentru care s-a determinat presiunea de echilibru a oxigenului pe Co_3O_4 și s-a studiat echilibrul reacțiilor CoO cu hidrogen, cu oxid de carbon și a reacției oxidului de carbon cu Co_2SiO_4. Studierea acestor echilibre permite calcularea presiunilor de echilibru a oxigenului pe CoO și Co_2SiO_4.

La măsurarea presiunii de echilibru a oxigenului pe protoxid-oxid de Co, datele obținute sînt corelate de ecuația $\lg P_{O_2}$ (at) = (— 17700/T) + 14,36.

Printr-o metodă indirectă s-au măsurat presiunile de echilibru al oxigenului în intervalul 800—1150°C pe protoxid și ortosilicat de cobalt, redate prin ecuațiile: $\lg P_{O_2}$ (atm) = (—24300/T + + 7,10; $\lg P_{O_2}$ (atm) = (—26380/T) + 8,14.

Melnik, I. I., Cijikov, D. M., Tvctkov, I. V. și Kazenas, E. K., J. Fiz. Him., **48**, nr. 1, ian. 1974, p. 118—121.

Aciditatea de echilibru a legăturilor CH în compușii organici. Sub acțiunea bazelor, aproape toți compușii organici (acceptori de protoni) de tărie corespunzătoare se ionizează cu formare de carbanioni, particole cu sarcină negativă, în care sarcina, sau, mai frecvent, o parte din ea, este concentrată la atomul de carbon. Sînt prezentate datele experimentale privind echilibrul de aciditate în sistemul CH—acid în fază gazoasă, în soluție apoasă, în dimetilsulfoxid, ciclohexilamină, benzen, eter și în alți dizolvanți aprotici.

Sînt interpretate cauzele diferenței substanțiale dintre CH— și OH—acizi, care apar la trecerea din fază gazoasă la cea în soluții apoase. Sînt comparate diferitele scări de aciditate a CH—acizilor în dizolvanții aprotici, precum și scara polarografică și scara acidității în dimetilsulfoxid.

Articolul are 114 de referințe bibliografice.

Reutov, O. A., Butin, K. P. și Beleţkaia, I. P., Usp. Him. **43**, nr. 1, ian. 1974, p. 35—63.

Fotochimia unor compuși bioactivi. Cineticile unor *s*-triazine în soluție. Cercetări recente au demonstrat generalitatea solvolizei fotochimice, la 2-halo- și 2-metiltio-*s*-triazine. În lucrarea de față sînt extinse cercetările asupra fotochimiei unor triazine simetric substituite, urmărindu-se variațiile de viteze cauzate de solvenți și substituenți. Constantele de viteză *k* pentru diferite 2-metiltio- și 2-halo-2,4-bis(alchilamino)-*s*-triazine au fost calculate pentru soluții de metanol, *n*-butanol și apă. S-a constatat că viteza de dispariție a triazinei variază după natura halogenului din moleculă descrescînd rapid în ordinea J—Br—Cl—F; În ceea ce privește influența naturii alchilului, s-a observat că *s*-triazine cu substituenți etil în poziții 4 și 6 N au valori *k* mai mari decît acele grupei izopropil. Toate reacțiile fotochimice au constante de viteză de ordinul zero.

O descreștere a lui *k* a fost observată și dacă drept solvent se folosește *n*-butanol în loc de metanol sau apă. Viteza de fotoreducere în ultimii doi solvenți este aproximativ aceeași.

Ruzo, L. O., Zabik, M. Z. și Schuetz, R. D., J. Agr. Food Chem., **21**, nr. 4, noiembr.-dec. 1973, p. 1 047—1 049.

Studii cinetice asupra oxidării monoxidului de carbon și propenei pe catalizatori platinici. Cinetica oxidării monoxidului de carbon și propenei pe un catalizator platină-alumină a fost studiată cu ajutorul unor amestecuri sintetice de gaze (CO, C_3H_6, O_2, NO, CO_2 și N_2) în domeniul de temperatură 400—700°F, cu scopul formulării unui sistem de ecuații de viteză de reacții și evaluării parametrilor cinetici-cheie. Modelul cinetic stabilit arată că vitezele de oxidare cresc cu creșterea concentrației de oxigen și sînt inhibate de monoxid de carbon, propenă și oxid de azot. Atît rezultatele experimentale obținute cu amestecuri sintetice de gaze, cît și prezicerile modelului cinetic corespund cu vitezele de oxidare a monoxidului de carbon și hidrocarburilor observate în cazul eșapamentelor de motoare reale. Modelul cinetic poate fi aplicat cu succes la catalizatori de platină-alumină granulați, îmbătrîniți, și la catalizatori de platină monolitică proaspeți.

Voltz, S. E., Morgan, Ch. R., Liederman, D. și Jacob, S. M. Ing. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **12**, nr. 4, dec. 1973, p. 294—301.

Cinetica hidrolizei dietilacetalului catalizată de Fe(III) în soluție apoasă. Dietilacetalul poate fi hidrolizat cu ușurință cu formare de acetaldehidă și etanol, în cataliză acidă. Influența solventului și a substituenților se cunosc bine, dar activitățile catalitice ale ionilor diferitor metale nu au fost bine lămurite.

În studiul efectuat s-a cercetat activitatea catalitică a fierului (III) asupra hidrolizei dietilacetalului în soluții apoase. S-au măsurat vitezele hidrolizei și s-au determinat constantele de viteza ale diferitelor etape de reacție. Se propune o schemă de reacție pentru cataliza cu fier (III).

Wada, G. și Sakamoto, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, nr. 11, noiemb., 1973, p. 33 78—3 379.

Structura catalizatorilor scheletici de nichel cu adaosuri de reniu, paladiu și ruteniu. Introducerea în aliajul de Ni-Al al unui al treilea element duce în multe cazuri la o creștere considerabilă a activității, stabilității și selectivității catalizatorului de schelet în procesele de hidrogenare și dehidrogenare. Acțiunea adaosurilor are ca principal efect modificarea structurii și compoziției de fază a catalizatorului.

S-a studiat structura aliajelor de (50—*x*)% Ni—*x*% Me— —50% Al, Al, în care Me este Re, Pd, Ru.

Cu ajutorul analizei röntgeno-structurale s-a stabilit că aliajele studiate conțin, în afara aluminurilor de nichel, $NiAl_3$ și Ni_2Al_3, respectiv Re, $ReAl_6$, Ru, și unii compuși neidentificați, iar paladiul este conținut în soluțiile solide pe baza aluminurilor de nichel. Conținutul acestora din urmă în aliaje depinde de natura și concentrația adaosurilor. Se arată că pentru o corectă comparare a caracteristicilor fizico-chimice a catalizatorilor scheletici de diferite compoziții trebuie ca aceștia să fie raportați la o concentrație constantă a $NiAl_3$ din aliajele inițiale.

Fasman, A. B., Kliucinikov, I. F., Petrov, B. F. și Sapukov, I. A., J. Prikl. Him., **46**, nr. 12, dec. 1973, p. 2 618—2 623.

Oxidarea monoxidului de carbon pe catalizatori zeolitici cu ioni de metale tranziționale. Deoarece unii ioni de metale tranziționale sînt reduși cu ușurință de hidrogen și hidrocarburi și neoxidați de oxigen, zeoliții cu ioni de metale tranziționale sînt activi pentru oxidarea hidrocarburilor.

Pentru studiul catalizei oxigenului adsorbit pe ioni de metal din zeoliți, au fost preparați catalizatori zeolitici *X* și *Y* prin înlocuirea ionilor de sodiu inițiali cu ioni de metale tranziționale, la diferite stări de oxidare; acești catalizatori au fost apoi folosiți pentru cercetarea chimiosorbției oxigenului și activității oxidării monoxidului de carbon.

S-a dedus că, întrucît oxigenul nu este chimiosorbit pe zeoliți *X* sau *Y*, de tip Na^+, chimiosorbția oxigenului pe zeoliți cu ioni de metale tranziționale trebuie atribuită prezenței acestor ioni metalici. S-a observat că din punct de vedere cantitativ, oxigenul este mai puțin chimiosorbit pe zeoliți cu Co(II), Mn(II) și Tl(I) decît pe zeoliți cu Fe(II), Cu(I) și Cr(II). Nu s-a observat adsorbția de oxigen pe Cu(II) și Ni(II).
Activitățile ionilor metalelor tranziționale la oxidarea monoxidului de carbon cresc exponențial cu creșterea potențialului de oxidare standard.
Studii cinetice asupra oxidării monoxidului de carbon peste zeoliți Fe(II)-*X* și Fe(II)-*Y* sugerează un mecanism ideal, în care moleculele de CO în faza gazoasă atacă oxigenul care este adsorbit disociativ pe catalizator sub forma unor punți Fe^{3+}—O—Fe^{3+}. Se discută diferența de comportări a catalizatorilor Fe(II)-*X* și Fe(II)-*Y*.

Kubo, T., Tominaga, H. și Kunugi, T., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 3 549—3 552.

Hidrogenarea dimetiletinilcarbinolului pe catalizatori de paladiu/polimer în prezența unor cationi. Cu ajutorul metodei potențiometrice s-a studiat reacția de hidrogenare a dimetiletinilcarbinolului pe catalizatori de paladiu/polimer, în prezența ionilor de zinc, plumb și cadmiu. Sînt prezentate curbele cinetice și potențiometrice la hidrogenarea dimetiletinilcarbinolului pe catalizatori de: Pd/poliacrilonitril în apă și în soluții apoase 0,05—2 n de $ZnSO_4$, Pd/poliacrilonitril în apă și în soluție 0,005 n de $CdSO_4$, Pd/anid în apă și în soluții 2n $ZnSO_4$ și 2n $CdSO_4$.
Sulfatul de zinc are ca efect scăderea vitezei de hidrogenare pe catalizatorii poliacrilonitrilici și amidici ducînd la mărirea vitezei de adiție a hidrogenului în cazul utilizării ca suport a alcoolului polivinilic. Într-o măsură însemnată scade viteza de hidrogenare a dublei legături, ceea ce duce la creșterea selectivității. Acetatul de zinc și soluțiile concentrate de sulfat de cadmiu inhibă, practic, reacția.

Tiurenkova, O. A. și Terpugova, N. A., J. Fiz. Him., **43**, nr. 1, ian. 1974, p. 67—69.

Cercetarea activității catalitice a aliajelor titan-nichel în reacțiile de hidrogenare în fază lichidă. Aliajele de Ti—Ni, cu un conținut de 1—12% Ti, s-au obținut pe cale electrochimică, din soluții sulfurice de $Ti_2(SO_4)_3$ și $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, în prezența unor adaosuri (NaH_2PO_4; NaF, $C_6H_{12}O_6$, $C_6H_5O_7Na_3 \cdot nH_2O$). Depunerea s-a efectuat la *p*H = 4,4 și la temperatura de 20—25°C. Activitatea catalitică a aliajelor s-a verificat în procesul de hidrogenare în fază lichidă a acidului maleic. Hidrogenarea, prin intermediul hidrogenului adsorbit pe catalizator, are loc în condiții optime în cazul aliajelor cu un conținut de 5—7% Ti. S-a emis ipoteza că activitatea catalitică mare a acestor aliaje se datorește prezenței compusului $NiTi_2$.

Presnov, V. A., Pervii, E. N., Volosiu, A. G., Sofronkov, A. N. și Koroleva, S. V., Ucr. Him. J., **39**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 1 134—1 136.

INGINERIE CHIMICĂ

Concepția modelară și dinamica reactorului tubular omogen. Sînt studiate concepția modelară și comportarea dinamică a unor reactoare tubulare omogene, pe exemplul unei reacții în fază lichidă, puternic exotermă, de ordinul unu, de tipul A → produse.
Ca punct de plecare a servit modelul reactorului tubular ideal. S-a constatat că comportarea dinamică a reactorului este influențată de capacitatea calorică a peretelui reactorului. Datorită acestei influențe, la anumite schimbări de condiții de lucru, se pot ivi, temporar, excese de temperaturi. Sînt cercetate, de asemenea, influența condițiilor de răcire asupra comportării termodinamice și stabilității reactorului, cum și influența difuziei axiale și conductibilității termice axiale în peretele reactorului și în amestecul de reacție.

Eigenberger, G., Chem. Ing. Tech., **46**, nr. 1, ian. 1974, p. 11—19.

Procesul cu pat fluidizat din Lewatit. Este descris un proces cu pat fluidizat dintr-o rășină schimbătoare de ioni, bazat pe un principiu foarte simplu. Sistemul poate fi aplicat atunci cînd apa sau soluții trebuie să fie tratate cu rășini schimbătoare de ioni sau adsorbanți. Sînt arătate avantajele procesului — insistîndu-se în special asupra celor economice — și prezentate unele aplicații la procese cu ciclu scurt, operații continue etc.

Martinola, F., Chem. Engr., nr. 281, ian. 1974, p. 25—27, 34.

Optimizarea primei trepte de contact în procesul de conversie în două trepte a SO_2 la SO_3. Cercetarea procesului de optimizare a primei trepte de contact în conversia SO_2 la SO_3, s-a efectuat la scară industrială, folosind modelul matematic al procesului. S-au folosit gaze cu următoarea compoziție: 9,5% SO_2; 11,5% O_2 și 79% N_2. S-a stabilit că pentru realizarea unor randamente globale de conversie ridicate (>99,7%), este necesar ca reactorul din prima treaptă să aibe minimum trei etaje, iar pentru realizarea unor randamente globale de 99,9% și mai sus — cel puțin patru etaje.

Kowalewski, Z., Wesolowski, J. și Gapinska, T., Przem. Chem., **52**, nr. 12, dec. 1973, p. 807—809.

Optimizarea procesului de obținere a 2-benzimidazolilmetilcarbamatului cu ajutorul metodei statistice de planificare a experimentului. Din punctul de vedere al asigurării materiei prime, indicatorilor tehnico-economici, condițiilor sanitare și tehnicii securității, cu cele mai mari perspective de a se aplica pe scară industrială este procesul de obținere a 2-benzimidazolilmetilcarbamatului (BMK) pornind de la cianamida de calciu, metilclorformiat și *o*-fenilendiamină. După datele existente în literatură, BMK se obține cu un randament de 67%.
Se prezintă planul ortogonal și rezultatele experiențelor, matricea planificării și rezultatele experimentărilor a două serii.
Ca urmare a optimizării procesului de obținere a BMK s-a stabilit că la micșorarea concentrației cianamidei de calciu din amestecul inițial de la 10 la 7%, scăderii vitezei de adăugare a filtratului de la 40 la 29 g/min, dublarea duratei primului stadiu al reacției și mărirea *p*H-ului mediului din primul stadiu de la 10 la 11,4, randamentul în BMK crește de la 67 la 87%.

Burmakin, N. M., Kukalenko, S. S., Savinova, A. M., Volodkovici, S. D., Berman, M. I., Amosov, G. I. și Fișman, L. S., Him. Promișl., nr. 1, ian. 1974, p. 13—16.

CHIMIE ANORGANICĂ

Activarea oxigenului molecular. Se discută complecșii metalelor tranziționale în care oxigenul molecular este fixat ca ligand. Acești compuși prezintă interes major pentru biochimie, chimie anorganică și chimia compușilor organometalici.
Se cunosc complecși oxigen-cobalt, precum și de ai altor metale. Se descrie cinetica și mecanismul fixării de oxigen, natura legăturii oxigenului de metal, oxigenul coordinat din reacții necatalitice (oxidări stoichiometrice de SO_2, CO, NO etc.) și catalitice (oxidări de fosfani etc.).
Lucrarea are 74 de referințe bibliografice.

Henrici-Olivè, Gr. și Olivè, S., Angew, Chem., **86**, nr. 1, ian. 1974, p. 1—12.

Extracția cobaltului bivalent din soluții sulfurice cu ajutorul unor agenți de extracție oxigenați. S-a cercetat extracția cobaltului bivalent din soluții sulfurice cu ajutorul alcoolilor alifatici (*n*-butilic, izoamilic, *n*-octilic) și tributilfosfat. S-a stabilit că extracția ionului Co^{2+} are loc sub forma unui complex coordinativ hexavalent și că gradul de extracție a metalului crește proporțional cu creșterea acidității fazei apoase și scade proporțional cu creșterea concentrației cobaltului în soluția inițială. S-a constatat că în decursul extracției, în faza organică trece și o anumită cantitate de acid sulfuric, care este cu atît mai mică, cu cît este mai scurtă catena hidrocarbonată a alcoolului respectiv.

Kopaci, S., J. Neorg. Him., **18**, nr. 12, dec. 1973, p. 3 302—3 305.

Reacția dintre bioxidul de titan și hidrogenul sulfurat în prezența carbonului. S-a cercetat reacția dintre H_2S și TiO_2 pur și în amestec cu cărbune, la raporturi molare TiO_2: C de 1:0,25; 1:0,5; 1:1; 1:2, în intervalul temperaturilor 500—1300°C. S-a stabilit că reacția dintre H_2S și TiO_2 pur sau în amestec cu cărbune, începe la 900—1000°C, gradul de sulfurare al produsului final crescînd rodporțional cu creșterea conținutului de carbon în șarjă.

În urma sulfurării şarjei cu compoziţia TiO_2 + 2C, la 1300°C, se obţine sulfura de titan, cu formula $Ti_{1,2}S_2$.

Kaminski, B. T. şi Pligunov, A. S., Ucr. Him. J., **39**, nr. 12, dec. 1973, p. 1 224—1 228.

Reacţia dintre $VOCl_2$ şi amoniac. S-a cercetat reacţia dintre $VOCl_2$ şi amoniac, la temperaturi cuprinse între 20 şi 700°C. S-a stabilit că la temperatură ambiantă se formează compusul $VOCl_2 \cdot 5NH_3$. La temperaturi de peste 200°C, $VOCl_2$ formează cu amoniacul aceiaşi compuşi ca şi celelalte oxicloruri (VOCl şi $VOCl_3$), şi anume: la temperaturi de circa 200°C şi mai sus, se formează V_2O_3 şi triamida de vanadiu, $V(NH_2)_3$; la 400°C — V_2O_3 şi azotura de vanadiu VN, iar la peste 600°C — numai azotura de vanadiu VN.

Vorobiev, B. I., Pecikovski, V. V. şi Kobeţ, L. V., J. Neorg. Him., **18**, nr. 12, dec. 1973, p. 3 171—3 174.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTORI

Caracteristicile peliculelor de SiO_2 obţinute prin hidroliza SiF_4. S-a cercetat procesul de depunere a peliculelor de SiO_2 obţinute prin hidroliza SiF_4 cu vapori de apă, la temperaturi ale materialului-suport de 550 şi 730°C şi la concentraţii de H_2 şi F_6 de 13; 21 şi 45%. Rezultate optime s-au obţinut la temperaturi ale materialului-suport de 620—649°C şi la o concentraţie de circa 20% H_2 şi F_6. Peliculele de SiO_2 prezintă un grad ridicat de omogenitate. La o grosime de 2,4 microni, ele au o tensiune de străpungere de $7 \cdot 10^6$ V/cm, la 1,7 microni — de $8 \cdot 10^6$ V/cm şi la 0,83 microni — de $7{,}5 \cdot 10^6$ V/cm.

Arslambekov, V. A., Gorbunova, K. M., Karateeva, V. I. şi Smuşcenko, V. I., Neorg. Materiali, **9**, nr. 12, dec. 1973, p. 2120—2 123.

Fazele cristaline din peliculele de azotură de siliciu depuse pe siliciu. Azotura de siliciu, Si_3N_4, constituie unul dintre cele mai importante materiale ale microelectronicii moderne, avînd atît rolul de dielectric, cît şi cel de material de protecţie anticorozivă. Si_3N este amorfă la temperaturi mai scăzute. S-a stabilit, că la temperaturi de 850—1100°C, în structura Si_3N_4 apar faze cristaline, independent de compoziţia chimică şi de natura materialului-suport. Prin cercetări roentgenografice a fost indentificată prezenţa unei faze cristaline hexagonale, cu parametrii reţelei a = 5,32 Å şi c = 7,06 Å, alături de alte forme cristaline, încă nestudiate.

Edelman, F. L. şi Latuta, V. Z., Neorg. Materiali, **9**, nr. 12, dec. 1973, p. 2 124—2 126.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Defluorurarea wagneritului produs concomitent cu îngrăşămintele de fosfat de magneziu. Valoarea agriculturală a îngrăşămintelor fosfatice este legată de procentul de P_2O_5 solubil în apă sau în acid citric 2%. Îngrăşămintele de fosfat de magneziu — obţinute prin reacţia dintre carnalită deshidratată topită şi roci fosfatice — sînt alcătuite în mare parte din fosfat trimagnezian şi wagnerit, alături de mici cantităţi de fluorapatită, fluorură de magneziu, oxid de magneziu şi carbonat de calciu. Wagneritul (Mg_2PO_4F), fiind insolubul în apă şi acid citric, nu are rol de îngrăşămînt. Autorii au studiat procesul de defluorurare a wagneritului în vederea măririi procentului de fosfat adecvat în îngrăşămintele de fosfat de magneziu. În acest scop, un curent de 3 l/min aer, oxigen sau azot, cu 0,33 g/min vapori de apă, a fost trecut peste 2 g îngrăşămînt de fosfat de magneziu, într-un tub încălzit electric. Completa defluorurare a wagneritului se realizează la o calcinare la 1000°C, timp de patru ore. Ca urmare a descompunerii wagneritului în fosfat trimagnezian şi oxid de magneziu, solubilitatea în acid citric a îngrăşămîntului creşte de la 66 la 90%.

Faibiş, N., Schieber, M. şi Sinianshy, W., J. Agr. Food Chem., **21**, nr. 6, noiemb.-dec. 1973, p. 1 102—1 106.

Problema valorificării deşeurilor de fosfoghips şi perspectivele de utilizare a procedeului bazat pe clincherizare. Cantităţile din ce în ce mai mari de fosfoghips, care rezultă în urma creşterii producţiei de îngrăşăminte fosfatice, au dus la necesitatea efectuării unor studii privind posibilităţile de distrugere sau de valorificare ale acestora. Distrugerea fosfoghipsului se poate face prin dizolvare directă în rîuri sau în mare (în cazuri limitate) sau prin transportare în largul mării şi scufundare. Valorificarea fosfoghipsului se axează pe următoarele linii: utilizare în agricultură; obţinerea ghipsului şi a cimentului pentru construcţii; utilizarea drept mineralizator pentru cimenturi; obţinerea sulfatului de amoniu; obţinerea H_2SO_4 şi a clincherului prin procedeul de clincherizare. Se discută posibilităţile de aplicare a procedeelor enumerate, în special a procedeului bazat pe clincherizare.

Milewski, J., Przem. Chem., **52**, nr. 12, dec. 1973, p. 789—792.

Studiul termic al fosfatului de amoniu îngrăşămînt. În urma cercetărilor termogravimetrice efectuate asupra fosfatului de amoniu îngrăşămînt produs în R. P. Polonia, s-a stabilit că valoarea raportului molar $NH_3:H_3PO_4$, conţinutul suspensiilor din acidul fosforic, precum şi variaţia conţinutului de sulfat de amoniu prezent în îngrăşămînt, nu influenţează procesul de descompunere termică a fosfatului de amoniu. Descompunerea termică a îngrăşămîntului, însoţită de o pierdere în greutate sensibilă, începe la temperatura de 120°C. Din acest motiv, temperatura maximă a gazelor la intrare în uscătorul industrial, nu trebuie să depăşească 150—160°C. La temperaturi mai mari apar pierderi de amoniac şi devine posibilă topirea superficială a granulelor, urmată de aglomerare.

Trzesniowski, W., Przem. Chem., **52**, nr. 12, dec. 1973, p. 814—817.

Secţiunile în politerma de solubilitate a sistemului azotat de amoniu-azotat de potasiu-azotat de sodiu-apă. S-a cercetat sistemul cuaternar NH_4NO_3—KNO_3—$NaNO_3$—H_2O, folosind trei sisteme ternare (feţele laterale ale tetraedrului) şi trei secţiuni interioare. Studiul secţiunilor interioare a scos în evidenţă existenţa compuşilor complecşi $2NH_4NO_3 \cdot NaNO_3$, $KNO_3 \cdot NaNO_3$, $2KNO_3 \cdot NaNO_3$. Toţi compuşii de compoziţia arătată se pot utiliza în practică în calitate de îngrăşăminte lichide concentrate.

Bergman, A. G. şi Suleak, L. F., Ucr. Him. J., **39**, nr. 12, dec. 1973, p. 1 240—1 243.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Prepararea unor cărbuni activaţi granulaţi din reziduurile petroliere. Cărbunele activat poate fi utilizat sub formă granulată sau sub formă de pulbere. În lucrare sînt descrise cercetările efectuate pentru obţinerea unui cărbune activ granulat — foarte adecuat pentru scopuri industriale — din reziduurile petroliere asfaltice.

Activarea reziduurilor a fost efectuată prin sulfonare, îndepărtarea materiilor volatile, încălzire cu azot în pat fluidizat şi un tratament cu vapori de apă la 900—920°C, timp de 1—2 ore, sau cu CO_2 la 900—950°C, timp de 3—4 ore. Cărbunii activi obţinuţi sînt adecuaţi pentru tratarea apelor reziduale. Consideraţii economice, efectuate, ilustrează interesul comercial pe care îl prezintă procesul.

Mattson, J. S., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **12**, nr. 4, dec. 1973, p. 312—317.

Materiile prime secundare în industria chimică. Valorificarea deşeurilor din industria extractivă şi din prelucrarea materiilor prime minerale. Se prezintă o clasificare a deşeurilor rezultate din industria extractivă a materiilor prime utilizate în uzinele chimice şi a deşeurilor de producţie obţinute în cîteva ramuri importante ale industriei chimice anorganice. Drept exemple de deşeuri valoroase din industria extractivă se indică: nisipurile, argilele, sterilul de la flotaţia sulfului ş.a.; iar din industria chimică: din producţia sodei, a acidului fosforic, a albului de titan, din termocentrale (cenuşi) ş.a. Se discută posibilităţile de valorificare ale acestora.

Zurawski, P., Przem. Chem., **52**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 721—727.

CHIMIE ORGANICĂ

Metilenarea unor derivaţi ai alilbenzen-1,2-diolului în solvenţi aprotici. Au fost studiate condiţiile de sinteză a unor metilendioxi-derivaţi de la 1,2-dihidroxi-4-, 1,2-dihidroxi-3,4-dimetoxi-5- şi 1,2-dihidroxi-3-metoxi-5-alilbenzen, în solvenţi aprotici polari — anume

N,N-dimetilformamidă (DMF) şi dimetilsulfoxid(DMSO), în prezenţă de bronz şi oxid cupric drept catalizatori.
Se conclude că oxidul cupric şi bronzul ar fi catalizatori mai eficace decît alţi catalizatori de metilenare, dacă se foloseşte o anumită cantitate de catalizator; diferenţa de comportare între catalizatori nu este însă remarcabilă. Adăugarea de carbonat de potasiu anhidru la reacţii ar da rezultate bune în cazul solvenţilor DMF şi DMSO. Dintre aceşti doi solvenţi aprotici, DMSO accelerează mai efectiv reacţia decît DMF, deoarece fiind mai stabil în solvent bazic, dă rezultate bune în prezenţă de alcalii.

Fujita, H. şi Yamashita, M., Bull. Chem. Soc. Japan, **46**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 3 553—3 554.

Oligomerizarea acetilenelor pe compuşi ai metalelor tranziţionale. Numeroşi compuşi anorganici şi organometalici ai metalelor tranziţionale catalizează reacţii de ciclooligomerizare şi polimerizare a acetilenelor. Ca urmare a acestor reacţii se formează derivaţi de benzen, ciclooctatetraenă, precum şi polimeri lineari.
Se face o sistematizare a materialului experimental existent. Dintre reacţiile de oligomerizare catalitică a acetilenelor, sînt prezentate cele catalizate de carbonili metalici (de Ni, Co, Fe, Rh), de catalizatori Ziegler-Natta, de compuşi organometalici, de complecşi fosfinici şi fosfitici ai metalelor subgrupei cobaltului, de săruri ai metalelor tranziţionale şi a complecşilor acestora, precum şi reacţiile de ciclotetramerizare a acetilenelor. Ca rezultat a ciclooligomerizării acetilenelor se obţin complecşi organometalici în cazul reacţiilor acetilenelor cu carbonili metalici, cu complecşi metalici ai fosforului, arsenului şi antimoniului cu unii complecşi π ai metalelor tranziţionale, cu săruri ai metalelor tranziţionale, precum şi reacţiile de ciclooligomerizare a acetilenelor cu participarea derivaţilor σ ai metalelor tranziţionale. Se discută pe larg concepţiile actuale privind mecanismul acestor reacţii.
Articolul are 362 de referinţe bibliografice.

Iureva, L. P., Usp. Him., **43**, nr. 1, ian. 1974, p. 95—133.

COLORANŢI

Coloranţi polimetinici obţinuţi din săruri de tiazol(3,2-a)pirimidiniu şi pirimido(2,1-b)benztiazol. S-a stabilit că sărurile de tiazol(3,2-*a*)pirimidiniu şi pirimido-(2,1-*b*)benztiazol, care conţin grupe metilice în poziţiile α şi (sau) γ faţă de atomul de azot-punte, formează coloranţi polimetinici. Pornind de la săruri de pirimidiniu s-au sintetizat cîteva clase de coloranţi polimetinici, care conţineau o singură grupă metilică, situată în poziţiile α sau γ. Din derivaţii dimetilici s-au sintetizat coloranţi, prin adiţie la una sau la ambele grupe metilice. S-au cercetat structura şi caracteristicile coloranţilor sintetizaţi.

Sulga, S. I. şi Ciuiguk, V. A., Ucr. Him. J., **39**, nr. 11, noiemb., 1973, p. 1 151—1 154.

MEDICAMENTE

2-Amino-4-alcoxichinoline cu acţiune antimicrobiană: sinteza şi analiza corelaţiilor structură-activitate. Deşi activitatea antimicrobiană a unor aminoalcoxichinoline este cunoscută, literatura arată că această activitate nu este generală clasei de substanţe.
Autorii au sintetizat 28 de 2-amino- şi 2-alchilamino-4-alcoxichinoline cărora le-au studiat activitatea antimicrobiană, în vederea stabilirii unei corelaţii structură-activitate.
2-Amino-4-alcoxichinolinele au fost preparate prin alchilarea, catalizată de DMF, a unor 2-amino-4-hidroxichinoline sau prin topirea unor aminohidroxichinoline cu un tosilat alcalin. (Se dă lista compuşilor preparaţi, cum şi a unor alchilamino-alcoxi- şi aminohidroxichinoline incluse în studiu).
Activitatea antimicrobiană, *în vitro*, a compuşilor a fost testată faţă de patru specii de bacterii gram-pozitive, patru specii de bacterii gram-negative şi patru specii de fungi. Activitatea faţă de cele trei clase diferite de microorganisme arată că acţiunea optimă este cauzată, în primul rînd, de natura grupei alchil în poziţia 4-alcoxi, creşterea lungimii catenei conducînd la intensificarea activităţii faţă de bacterii gram-pozitive şi fungi. Activitatea faţă de bacterii gram-negative este prea redusă ca să se observe o tendinţă. Alchilarea sau acilarea în grupa 2-amino, ca şi substituţia în poziţia 3, este în detrimentul activităţii faţă de toate cele trei clase de microorganisme.

Actor, P., Berkoff, C. E., Craig, P. N., Julius, M., Redl, G., Grout, R. J., Hynam, B. M. şi Partridge, M. W., Arzneim.-Forsch. (Drug Res.), **24**, nr. 1, ian. 1974, p. 8—11.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Reacţii şi transformări ale derivaţilor formilici ai acizilor fenoxialchilcarbonici. S-au sintetizat esterii etilici complecşi şi, de asemenea, acizii fenoxiacetici şi (±)-2-(fenoxi)propionici, posedînd o grupă formil şi alţi substituenţi în poziţiile *orto*, *meta* şi *para*. Se dau caracteristicile compuşilor sintetizaţi. Unii dintre aceştia, sub acţiunea derivaţilor aminelor şi ai hidrazinei sau ai semicarbazidei şi ai tiosemicarbazidei, au fost transformaţi în derivaţii azometinici corespunzători, avînd o acţiune pronunţată de fungicide sistemice, deosebit de eficiente împotriva contaminării cartofilor cu *Phytophthora infestans*.

Krasowska, B., Markowska, U. şi Eckstein, Z., Przem. Chem., **52**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 741—743.

Descompunerea fotochimică a acidului 2,4,5-triclorfenoxiacetic (2,4,5-T) în apă. Acidul 2,4,5,-triclorfenoxiacetic (2,4,5-T) şi derivaţii săi sînt mult folosiţi drept ierbicide.
Descompunerea fotochimică a acidului în soluţie acidă cauzează ruperea legaturii eterice şi înlocuirea clorului din cicluri cu hidroxil şi hidrogen, cu formare de 2,4,5-triclorfenol şi acid 2-hidroxi-4,5-diclorfenoxiacetic, alături de 4,6-diclorrezorcină, 4-clorrezorcină, 2,5-diclorfenol şi un produs polimeric.
Se compară vitezele de descompunere fotochimică a acizilor 2,4,5-triclorfenoxiacetic, 2,4-diclorfenoxiacetic şi 4-clorfenoxiacetic.
Ţinînd seama de faptul că descompunerea fotochimică la 2,4,5-T este slabă în mediu de *p*H atît acid, cît şi alcalin, dar puternic crescută în prezenţă de acetonă sau riboflavină drept fotosensibilatori, se conclude că lumina solară poate fi un factor important la degradarea de 2,4,5-T în mediul înconjurător.

Crosby, D. G. şi Wong, A. S. J., Ags. Food Chem., **21**, nr. 4, noiemb.-decemb., 1974, p. 1 052—1 054.

PETROCHIMIE

Hidrorafinarea benzinei de piroliză. Se descrie modul de prelucrare a benzinei de piroliză de la Uzina din Zaluzi — C.S.S.R., într-o instalaţie de hidrogenare destinată iniţial hidrogenării distilatelor de gudroane.
Prima treaptă de prelucrare constă într-o hidrogenare pe un catalizator tip $WS_2 \cdot NiS/Al_2O_3$, activ şi pentru alte materiale cu conţinut înalt de olefine. Hidrogenarea are loc la 90—300 at, presiunea parţială a hidrogenului fiind 81—270 at, la o temperatura de intrare a benzinei la 100—140°C şi ieşire la 180—205°C, cu un raport gaz/benzină de 200—500/l.
A doua treaptă de hidrogenare are loc la aceeaşi presiune, dar la o temperatură mai înaltă (280—310°C). Sistemul descris este aplicabil şi la rafinarea benzinei de piroliză în amestec cu benzină de gudroane sau cu adaosuri de alte fracţii petroliere.
S-au făcut şi încercări de hidrogenare la 30 at, în prima treaptă folosindu-se un catalizator de Ni pe suport natural, iar în a doua treaptă Mo/Al_2O_3 sau $Mo\text{-}Co/Al_2O_3$. În procedeul descris se obţine un produs fără pierderi de aromate, lipsit de sulf şi azot.

Goppoldova, M. şi Kubicka, R., Chem. Tech. (Berlin) **26**, nr. 1, ian. 1974, p. 11—14.

CHIMIE ANALITICĂ

Dozarea urmelor de apă în agenţi de răcire. Se descrie o metodă de dozare a urmelor de apă, în domeniul 1—10 p.p.m., în agenţi de răcire de tipul freonului. Dozarea se face prin cromatografie de gaz-lichid cu folosirea detectorului de ionizare, coloană de sticlă de 4 metri umplută cu Porapak Q hidrofobat şi cu neon drept gaz purtător.
Se descrie montajul, condiţiile optime de lucru (temperatura 105°C, debitul gazului 3 l/h, etc.,) şi se indică sensibilitatea

determinării (0,17 A.s.·mol^{-1}) și cantitatea minimă de apă decelabilă ($1 \cdot 10^{-10}$ $mol \cdot s^{-1}$).
Eroarea medie statistică este de ± 6%.
* * * Chem. Tech. (Berlin), **26**, nr. 1, ian. 1974, p. 41—44.

Carbohidrazida ca un agent de reducere solid pentru cromatografia de reacție de gaze. Carbohidrazida formează prin descompunere hidrogen și hidrazină, care pot lua parte la reacții de reducere.
Se prezintă o metodă în care azocompuși, nitrocompuși, precum și compuși sulfonați, pot fi determinați folosind reducerea cu carbohidrazidă și analiză cromatografică de gaze. Azo- și nitro-derivații sînt reduși la aminele corespunzătoare, iar compușii sulfonați, la hidrocarburile respective. Aminele și hidrocarburile sînt apoi determinate prin cromatografie. Produsele de descompunere a carbohidrazidei sînt gazoase la temperatură joasă și ca atare trec prin coloana cromatografică mai repede decît aminele și hidrocarburile.
Analiza este rapidă și specifică.
Rahn, P. C. și Siggia, S., Anal. Chem. (London), **45**, nr. 14, dec. 1973, p. 2 336—2 341.

Cromatografia în fază lichidă pe rășini schimbătoare de ioni a unor medicamente analgesice. Rășini schimbătoare de ioni — anioniți și cationiți — au fost folosite ca faze staționare pentru cromatografia, în fază lichidă, a unor medicamente analgesice (aspirină, fenacetină, cafeină), precum și a diferiților benzeni disubstituiți; ca fază mobilă s-au folosit soluții apoase de alcooli, lipsite de electrolit. S-a constatat că influența compoziției solventului este marcată. Natura contraionului influențează volumele de eluție și determină ascuțimea benzilor de eluție. Dintre contraionii testați, ionul de amoniu dă benzile cele mai ascuțite în cationiți, în timp ce ionii de clorură dau benzile cele mai ascuțite în anioniți. Gradul de reticulare influențează nu numai volumele de eluare, în total, ci și volumele relative găsite cu diferite soluții. Cele mai bune curbe cromatografice au fost obținute cu o rășină avînd un grad de reticulare de 4%.
În comparație cu cromatografia pe rășini peliculare, cea pe rășini de tip gel necesită mai mult timp și nu pot fi folosite viteze mai mari de curgere. Rășinile de tip gel prezintă, însă, avantaje, deoarece dau excelente rezoluții, au capacitate mai mare etc.
Larson, P., Murgia, E., Tong-Yung Hsu și Walton, H. F. Anal. Chem. (London), **45**, nr. 14, dec. 1973, p. 2 306—2 310.

Determinarea tri- și tetracloretilenei în apele reziduale prin metodele fotocolorimetrică și cromatografică. Au fost puse la punct condițiile de aplicare a reacției colorimetrice Fujiwara (cu piridină) pentru determinarea cantitativă a tricloretilenei în soluții apoase, cu ajutorul fotocolorimetrului „Pulfrich" sau „Specol". Metoda permite determinarea unor cantități de ordinul 0,001—0,15% tricloretilenă în apele reziduale, cu o precizie de ordinul ± 7%. Au fost puse la punct, de asemenea, condițiile de dozare cu ajutorul cromatografiei de gaze a unor cantități de ordinul 0,0025—0,06% tricloretilenă, cu o precizie de circa 5%.
Filipiak, K., Kaminski, W., Matyjewski, P. și Witekowa, S., Przem. Chem., **52**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 757—760.

Formarea complexului titanului tetravalent cu adamantil-pirogalolul. Pornind de la adamantan (triciclo-[3,3,1,1]decan) s-a sintetizat, la temperatură de 140—160°C, adamantin-pirogalolul, cu temperatura de topire de 213—215°C. Acesta s-a folosit pentru punerea la punct a unei noi metode fotocolorimetrice pentru dozarea ionilor Ti^{4+} în soluții apoase, bazate pe formarea unui complex adamantil-pirogalol-titan, cu un raport molar între componente de 1:1, al cărui maximum de absorbție corespunde valorii $\lambda = 320$ nm.
Stepanova, G. I. și Bleiher, I. I., Ucr. Him. J., **39**, nr. 11, noiemb. 1973, p. 1 176—1 179.

Hexacianoferat(III) de potasiu — clorură de fier(III), un nou reactiv sensibil pentru determinarea fotometrică cantitativă a unor amine biogene și produselor de descompunere, în domeniul de nanograme. Reactivul pe bază de hexacianoferat(III) de potasiu și clorură de fier(III) se folosește în cromatografia pe strat subțire pentru identificarea unor combinații reducătoare, ca: fenoli, amine, tiosulfați și izotiocianați.
În lucrare s-a folosit acest reactiv pentru determinarea cantitativă a unor amine biogene și produselor lor de degradare.
Sînt indicate condițiile de lucru. Sensibilitatea mare a metodei este ilustrată prin rezultatele obținute la analiza unor substanțe cu importanță fiziologică.
Genius, O. B., Arzneim.-Forch. (Drug Res.) **24**, nr. 1, ian. 1974, p. 119—121.

Identificarea spectrală și polarografică a ionilor de mangan bivalent în sisteme pe bază de azotați topiți. S-a cercetat identificarea, prin metoda spectrală și polarografică, a ionilor de Mn^{2+} în sistemele topite $LiNO_3$—KNO_3, $NaNO_3$—KNO_3 și în NH_4NO_3 topit. S-a stabiiit că în sistemele arătate, Mn^{2+} formează o serie de ioni complecși. Au fost obținute spectrogramele și polarogramele caracteristice ale acestora. Se indică condițiile de lucru care pot fi utilizate pentru scopuri analitice.
Volkov, S. V., Sapoval, V. I., Tumanova, N. H. și Bureak, N. I., Ucr. Him. J., **39**, nr. 12, dec. 1973, p. 1 228—1 233.

Redactor șef rubrică ING. NELIA MIHĂILĂ ◇ Redactor principal D. DRODTLOFF

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice Calea Plevnei nr. 139, cont 640.302—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 200 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc nr. 137/6784/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Șerban Vodă nr. 133—153, București

Index 4 4304

Nu vă faceți probleme pentru spălări—degresări!...

DERO

E la dispoziția dumneavoastră!...

GAMA DE PRODUSE **DERO** S-A ÎMBOGĂȚIT CU:

- Degresanți industriali pentru utilaje, piese feroase și neferoase.
- **DERO LB** produs specific pentru spălat ambalaje din sticlă (ind. de bere, ape minerale etc.).
- Noi produse lichide și neferoase de spălare:

LUXIL pentru veselă, faianță etc. . . .
S A L pentru spălarea autovehiculelor.

- Noi auxiliari pentru industria constructoare de mașini.

SEDERO 100 * DERO R * DERO RA * DERO T
DERO S * CONCENTRAT N. D. 5

- Sicativi metalici și acizi naftenici distilați

REȚINEȚI:

DERO

PLOIEȘTI

B-dul Republicii nr. 291

telefon 971—32838
971—31528
971—21864

telex — 019—239

PRIN SPECIALIȘTII SĂI DĂ ASISTENȚĂ TEHNICĂ ÎN PROBLEME DE SPĂLARE ȘI DEGRESARE

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE CRAIOVA

COMBINATUL CHIMIC—CRAIOVA

Produce și livrează:

I. PRODUSE ANORGANICE

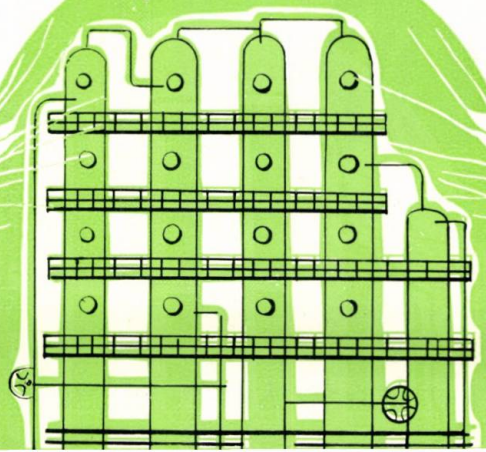
- oxigen tehnic
- oxigen lichid
- azot comprimat
- azot lichid
- bioxid de carbon lichid
- amoniac tehnic
- azotat de amoniu
- uree îngrășământ
- uree furajeră
- uree tehnică
- nitrocalcar
- îngrășăminte foliare cu conținut de microelemente
- îngrășăminte lichide complexe pentru culturi intensive

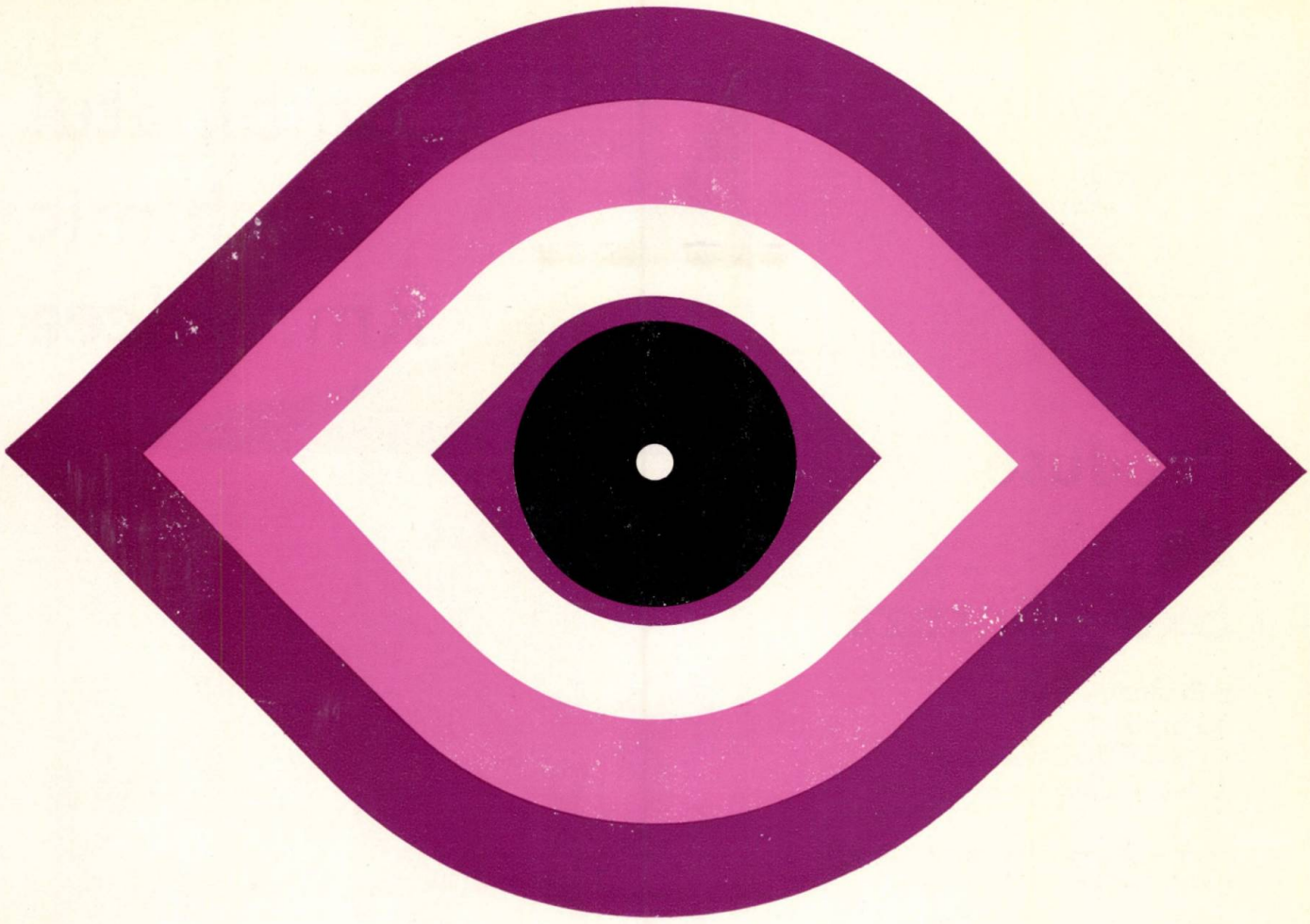
II. PRODUSE ORGANICE

- acetaldehidă
- paraacetaldehidă
- acid acetic
- butanol
- metiletilpiridină
- acid nicotinic zootehnic
- acid nicotinic farmaceutic
- acid izonicotinic
- alfa-picolină
- acetat de butil
- acetat de metil
- acetat de vinil monomer
- alcool polivinilic soluție N. 65—98
- poliacetat de vinil: sortimente plastifiate și neplastifiate

III. CATALIZATORI

- pentru conversia gazului metan
- pentru conversia oxidului de carbon
- pentru sinteza amoniacului pentru desulfurarea gazului metan
- pentru oxidarea bioxidului de sulf
- pentru hidrogenarea croton-aldehidei
- pentru sinteza acetatului de vinil
- pentru hidrofinarea produselor petroliere
- pentru hidrodesulfurarea distilatelor petroliere
- pentru oxidarea etilenei





EXTRACT TOTAL DE GLOB OCULAR

Produs original prof. dr. P. Vancea

ETO

ANTIINFLAMATOR
ŞI CICATRIZANT
LA NIVELUL OCHIULUI

Fiole

Exportator

IMECO

Întreprindere de comerţ exterior
București — România
Str. Pitar Moş nr. 6
Telefon: 12.01.72 — Telex: 011.182
011.644

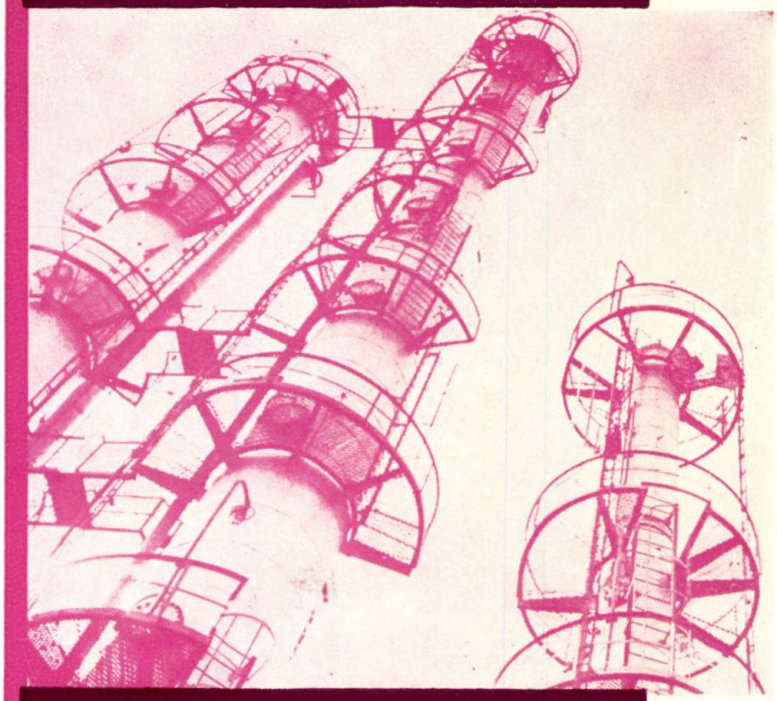
Combinatul chimic Rm. Vîlcea

Produse de oxo—sinteză

n-Butanol
i-Butanol
Octanol (2-etilhexanol)
Aldehidă izobutirică

Produse organice de calitate superioară, cu largi întrebuinţări:

- în industria maselor plastice;
- în industria lacurilor, pe bază de nitroceluloză şi răşini alchidice;
- în industria plastifianţilor (dibutilftalat);
- ca solvent, la fabricarea pielii artificiale şi la extracţia uleiurilor, drogurilor şi parfumurilor;
- ca agent de extracţie la fabricarea antibioticelor, vitaminelor şi hormonilor;
- la fabricarea lubrifianţilor sintetici;
- la fabricarea agenţilor tensioactivi;
- la fabricarea antispumanţilor.



PRODUCĂTOR:

Centrala Industrială
de Produse Anorganice
Rîmnicu Vîlcea
Rm. Vîlcea—Jud. Vîlcea
Tel. 16.100 ✦ Telex: 018416

Solvenți organici

TETRACLORURĂ
DE CARBON

- la fabricarea agenților frigorifici;
- în procese de extracții și curățire uscată;
- în procesul de obținere a staniului din reziduurile de cositorire.

PERCLORETILENĂ

- solvent de curățire și degresare a metalelor;
- agent de curățire în spălătorii chimice;
- solvent pentru lacuri și vopsele, grăsimi, uleiuri, gudroane, cauciuc.

DICLORETAN

- solvent pentru uleiuri și grăsimi;
- intermediar în industria chimică organică, în industria medicamentelor;
- solvent de degresare în fabricarea aparatelor optice.

EXPORTATOR

CHIMIMPORTEXPORT

BUCUREȘTI • ROMÂNIA

B-dul Republicii Nr. 10, Tel. 16.06.36
Telex 184—185

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COLORANȚI, COSMETICE SI LACURI

BUCUREȘTI — ROMANIA
Bd. Ion Șulea nr. 246 — Sector 4 — Telefon : 43.35.50 Telex : 011.448

Uzina de medicamente București
Fabrica de antibiotice Iași
Fabrica de medicamente « Terapia » — Cluj
Fabrica de medicamente « Biofarm » — București
Fabrica de medicamente « Sintofarm » — București
Fabrica de produse cosmetice « Miraj » — București

Fabrica chimică « Nivea » — Brașov
Fabrica chimică Mărășești
Fabrica chimică « SIN » — București
Uzina chimică « Colorom » — Codlea
Uzina chimică « Getica » — București
Uzina de lacuri și vopsele « Policolor » — București

Fabrica de produse cosmetice « Farmec » — Cluj
Fabrica de săpun « Stela » — București
Fabrica de săpun « Apollo » — Galați
Fabrica de detergenți « Doro » — Ploiești
Fabrica de săpun « Steaua » — Sibiu
Fabrica de detergenți — Timișoara

Uzina de lacuri și vopsele « Azur » — Timișoara
Uzina de lacuri și vopsele « Transilvania » — Oradea
Fabrica chimică « Solventul » — Timișoara
Fabrica chimică Margina
Uzina chimică « Sinteza » — Oradea

Realizează

prin întreprinderile de specialitate

COLOROM — Codlea
SINTOFARM — București

— Coloranți acizi

— Coloranți cromatabili

— Coloranți cationici pentru fibre poliacrilonitrilice

— Coloranți cationici

— Coloranți direcți

— Coloranți reactivi

— Coloranți de sulf

— Coloranți de cadă

— Azonaftoli

— Pigmenți organici

— Coloranți de semilînă

— Induline — Nigrosine

— Coloranți anionici pentru piele

SINTEZA — Oradea
SOLVENTUL — Timișoara

PIGMENȚI ANORGANICI

— pentru industria de lacuri și vopsele, mase plastice, cerneluri poligrafice

INSECTICIDE ORGANO FOSFORICE

— pentru combaterea dăunătorilor din agricultură

PLASTIFIANȚI

— pentru industria de mase plastice, cauciuc sintetic și lacuri

SOLVENȚI ORGANICI

— pentru industria farmaceutică lacuri și vopsele

POLICOLOR — București.
AZUR — Timișoara.
SINTEZE — Oradea

Lacuri și vopsele pe bază de:

— uleiuri vegetale sicative
— rășini alchidice
— rășini alchidice vinilate
— rășini poliesterice nesaturate
— rășini alchido-carbamidice
— rășini epoxidice
— dispersii vinilice
— nitroceluloză

Exportator

IMECO

Intreprinderea de comerț exterior

BUCUREȘTI — ROMANIA

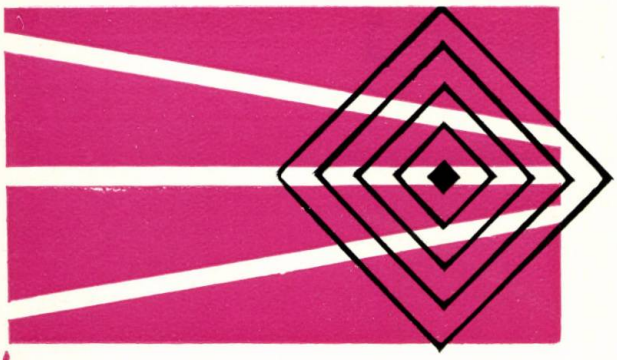
Str. Pitar Moș nr. 6
Telefon: 12.01.72 Telex: 011182 011644

RĂȘINI SINTETICE

— alchidice — tip Romalchid
— alchidice vinilate — tip Romstiral
— melaminice — tip Melarom
— ureoformalchidice — tip Urezit
— poliesterice nesaturate tip Polestral
tip Nestrapol
— epoxidice — tip Dinox

CERNELURI POLIGRAFICE

— grase pentru tipar înalt și offset
— lichide pentru tipar adînc, helio și flexografice



cuaric

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE
CENTRALA DE UTILAJE, AUTOMATIZARE ȘI REPARAȚII ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ
BUCUREȘTI Șos. Vitan Nr. 112

Centrala de Utilaje, Automatizare și Reparații pentru Industria Chimică produce prin Întreprinderea de Protecție Anticorosivă și Utilaje Speciale — București, o gamă complexă de chituri, mortare, mase de șpaclu rezistente la diverse medii corosive, utilizate pentru protecția rezervoarelor din beton, rezervoarelor metalice, cuve, canivouri etc. și pentru executarea pardoselilor antiacide continue.

A. CHITURI ANORGANICE rezistente la temperaturi ridicate și medii acide concentrate oxidante și neoxidante.		ARNOLEX TK 101 ARNOLEX TK 102 ARNOLEX TK 103 ARNOLEX TN 301 ARNOLEX TN 302 ARNOLEX TN 303
B. CHITURI ORGANICE rezistente la medii acide, alcaline, neutre, neoxidante și la produse petroliere.	1. Chituri cu rășini fenolice	CARBADEZ A0 CARBADEZ A1 CARBADEZ A3 SILADEZ
	2. Chituri cu rășini epoxidice	EPODUR C EPODUR C—T EPODUR AL EPODUR VM-S EPODUR VM-C EPODUR VM-A EPODUR A-Tj EPODUR A-Tj-S EPODUR VMV EPODUR FAF DUROCHIT O DUROCHIT F DUROCHIT A REBONIT
	3. Chituri cu rășini epoxidice modificate	REXIDUR R REXIDUR R-T REXIDUR R-Tj REXIDUR P
	4. Chituri cu furfurilidenacetonă	ORAMIN N ORAMIN R
C. AMORSE — materiale peliculogene folosite ca strat de amorsă pentru realizarea diferitelor structuri de protecție anticorosivă	5. Chituri cu rășini poliesterice nesaturate	SILUREX AM SILUREX NM
		EPODUR SA1 EPODUR SA2 EPODUR VP — 100 EPODUR VSA REXIDUR SA_1 REXIDUR SA_2 SILUREX SA

O tehnică perfectă a vidului

VEB
Hochvakuum
Dresden,
întreprindere
industrială
ştiinţifică

Acesta este rezultatul muncii noastre de cercetare desfăşurată în decurs de mai multe decenii, ca urmare a faptului că cercetarea şi producţia sînt de neconceput fără o tehnică modernă a vidului. Firma noastră a conceput sisteme variate de instalaţii universale de congelare şi de vaporizare. Programul de producţie mai cuprinde şi instalaţii de bază pentru tehnica vidului:
Generatoare de vid, armături, aparataj de comandă şi control, şi staţii de pompare. Experienţa noastră satisface orice cerinţă.
Cereţi oferte detaliate

Informaţii de export se pot obţine prin:
Ambasada RDG din RSR
Secţia de politică a comerţului
TKB Invest Export
BUCUREŞTI 59,
Str. Compozitorilor 30, Sc. A

Exportator:
INVEST EXPORT

Volkseigener Aussenhandelsbetrieb
108—BERLIN
Johannes — Dieckmann — Str. 7/9
Republica Democrată Germană

PUBLICOM

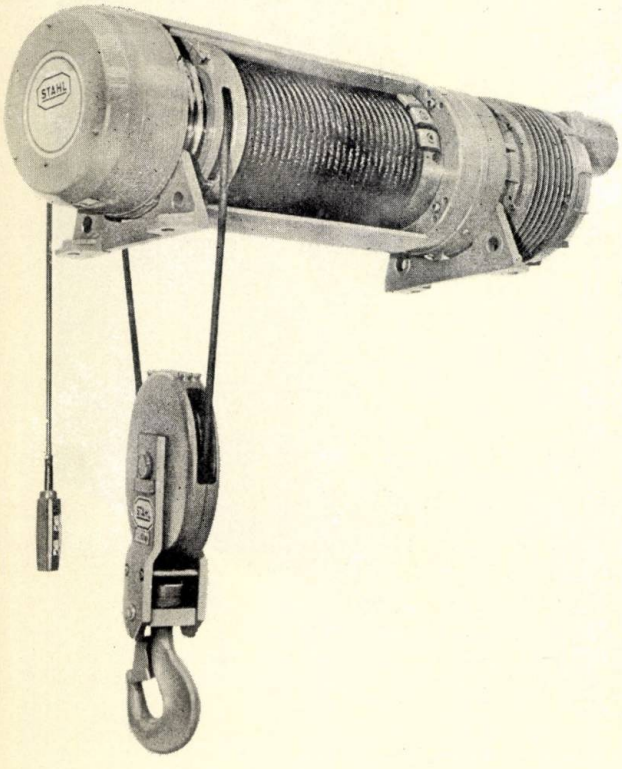
STAHL

livrează:

Elevatoare electrice
capacitate portantă 150-50.000 kgf

Instalații de transport
semiautomate și automate

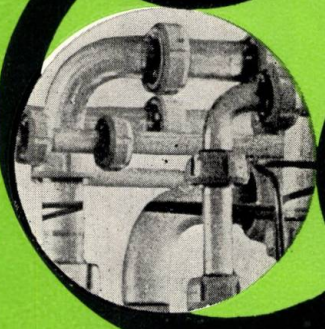
Macarale
Utilaje de macara
Instalații de cumutare



. . . **livrabile și în**
executare antiexplosivă

R. STAHL D 7000 Stuttgart 1 BRD
Postfach 399, Ulmer Str. 231-239
Telefon 07 11/33 75 81
Telex 07 23 818

CZECHOSLOVAKIA



SIMAX®

CONDUCTE DE STICLĂ SIMAX®

Se produc în Cehoslovacia prin trefilare mecanică pe verticală, din masa de sticlă specială, borosilicat SIMAX®. Această sticlă prezintă o rezistență chimică și mecanică mare și corespunde tuturor condițiilor termice uzuale. Parametrii tehnici și posibilitățile de folosire, și anume: presiunea de lucru pînă la 6 atm la capetele conice și 4 atm la șlefuiri sferice, temperatura maximă de lucru 130°C, șoc termic 90°C, la creșterea temperaturii și 60°C, la scăderea temperaturii, fac posibilă utilizarea lor într-o serie de uzine din diferite ramuri industriale, unde se transportă fluide.

Importator: TEHNOIMPORT C.P. 110—BUCUREȘTI
ROMCHIM, Bd. Dacia 13, BUCUREȘTI

Exportator: GLASSEXPORT A.G., Liberec, Cehoslovacia

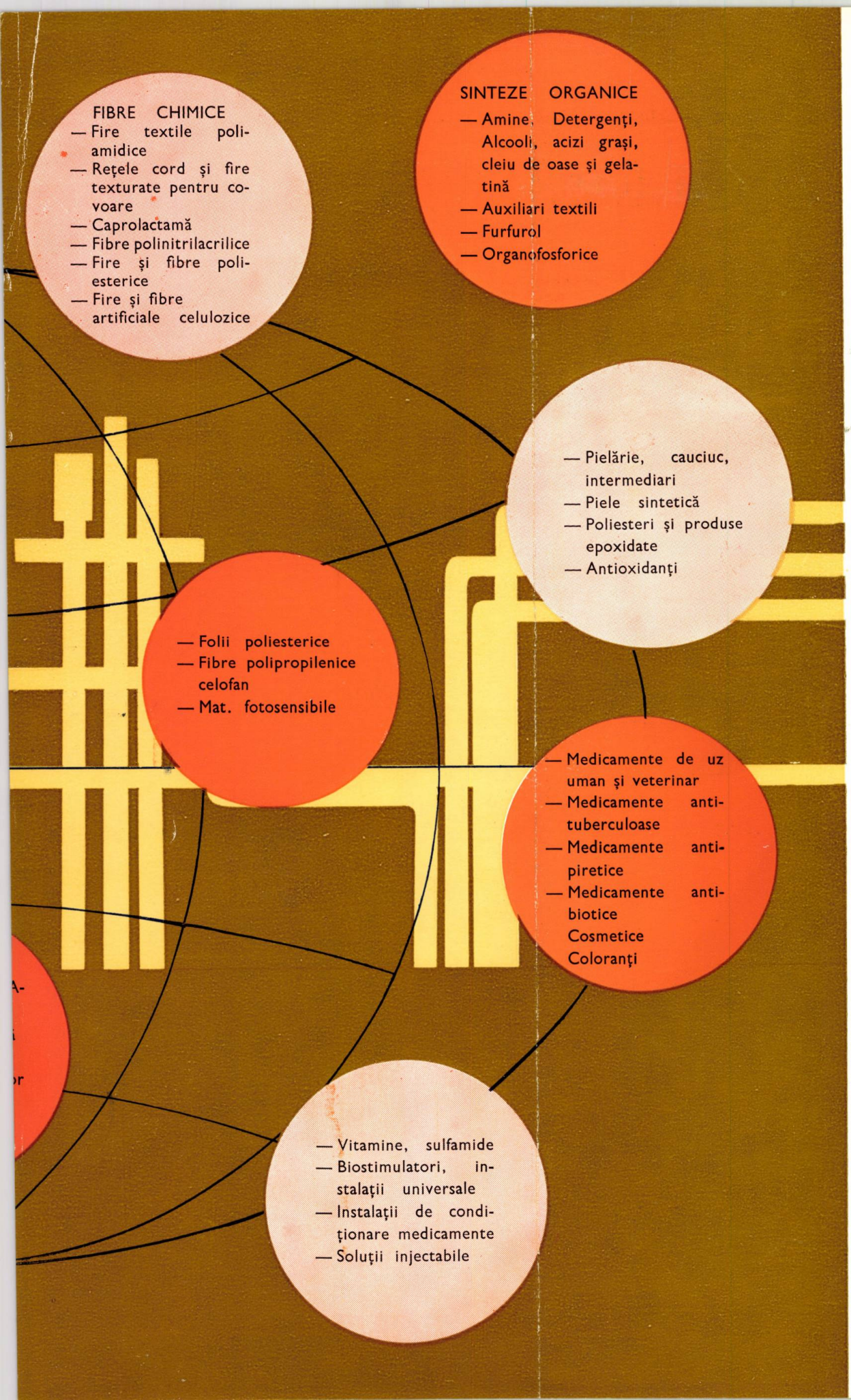
PUBLICOM

„VVB-LEICHTCHEMIE“

La tîrgul de toamnă de la Leipzig — 1973

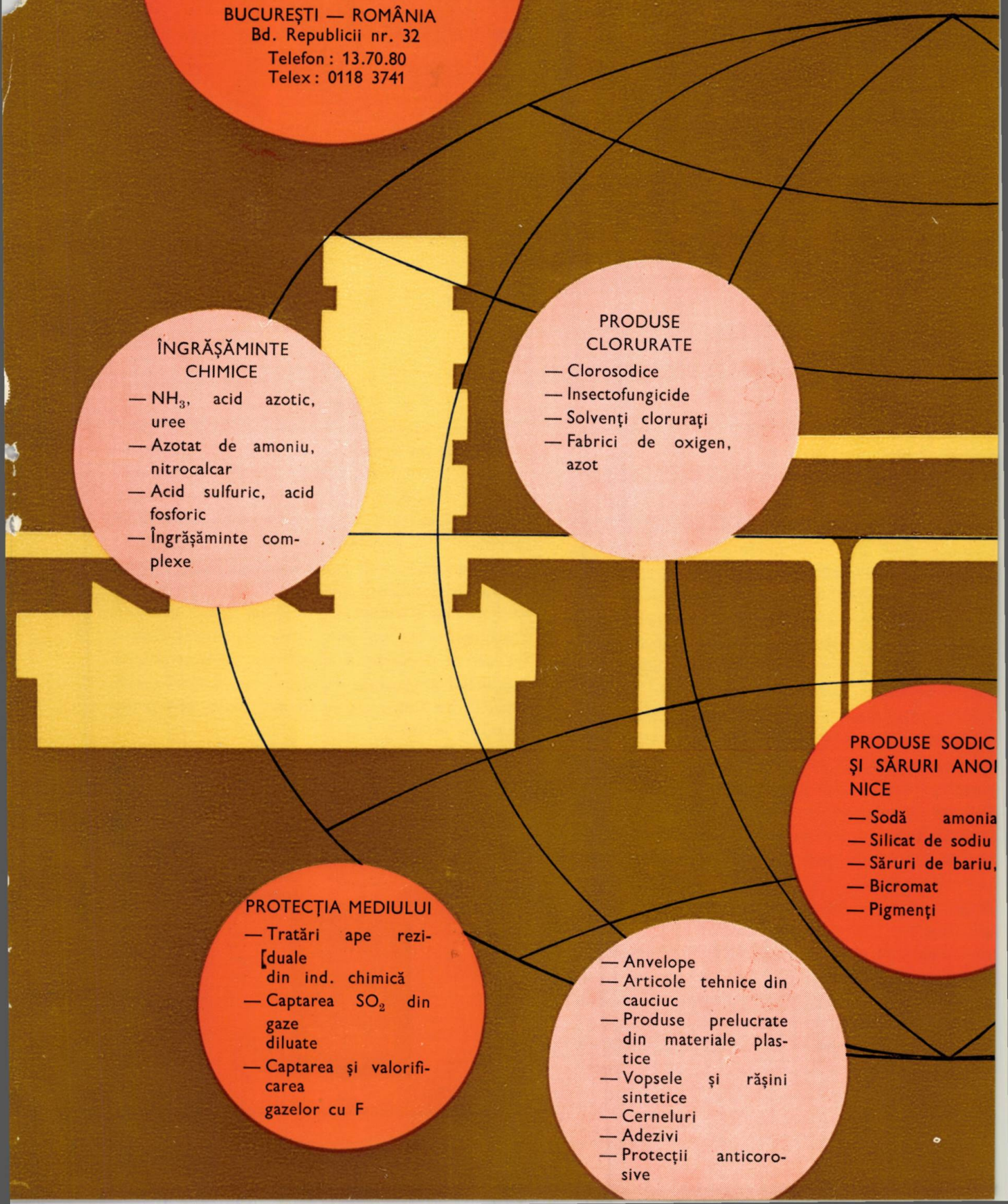
Tîrgul de la Leipzig din toamna anului 1973 a constituit pentru unităţile şi combinatul centralei « VVB — Leichtchemie» un nou prilej de a face cunoscute realizările lor în domeniul produselor noi sau perfecţionate.

VEB Chemisches Kombinat Miltitz s-a prezentat cu o nouă gamă de produse bio-cosmetice FLORENA, purtînd ca emblemă un buchet de flori în medalion. A fost revizuită compoziţia cremelor, măştilor şi a loţiunilor, iar adaosul de substanţe bioactive a fost adaptat la normele internaţionale în colaborare cu Institutul german al Medicamentelor. Seria de produse FLORENA a fost verificată de specialişti în clinicile de dermatologie şi adaptată fiecărui tip de ten. Complexul de substanţe bioactive asigură o bună reglare a


FIBRE CHIMICE
— Fire textile poliamidice
— Rețele cord și fire texturate pentru covoare
— Caprolactamă
— Fibre polinitrilacrilice
— Fire și fibre poliesterice
— Fire și fibre artificiale celulozice
SINTEZE ORGANICE
— Amine, Detergenți, Alcooli, acizi grași, cleiu de oase și gelatină
— Auxiliari textili
— Furfurol
— Organofosforice
— Pielărie, cauciuc, intermediari
— Piele sintetică
— Poliesteri și produse epoxidate
— Antioxidanți
— Folii poliesterice
— Fibre polipropilenice celofan
— Mat. fotosensibile
— Medicamente de uz uman și veterinar
— Medicamente antituberculoase
— Medicamente antipiretice
— Medicamente antibiotice
Cosmetice
Coloranți
— Vitamine, sulfamide
— Biostimulatori, instalații universale
— Instalații de condiționare medicamente
— Soluții injectabile

IPROCHIM

INSTITUTUL CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE
INSTITUTUL DE PROIECTĂRI
TEHNOLOGICE PENTRU
INDUSTRIA CHIMICĂ
BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Republicii nr. 32
Telefon: 13.70.80
Telex: 0118 3741



ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

— NH_3, acid azotic, uree
— Azotat de amoniu, nitrocalcar
— Acid sulfuric, acid fosforic
— Îngrășăminte complexe

PRODUSE CLORURATE

— Clorosodice
— Insectofungicide
— Solvenți clorurați
— Fabrici de oxigen, azot

PRODUSE SODIC ȘI SĂRURI ANOI NICE

— Sodă amonia
— Silicat de sodiu
— Săruri de bariu,
— Bicromat
— Pigmenți

PROTECȚIA MEDIULUI

— Tratări ape rezi-[duale din ind. chimică
— Captarea SO_2 din gaze diluate
— Captarea și valorificarea gazelor cu F

— Anvelope
— Articole tehnice din cauciuc
— Produse prelucrate din materiale plastice
— Vopsele și rășini sintetice
— Cerneluri
— Adezivi
— Protecții anticorosive

umidității pielii, iar alegerea parfumurilor s-a făcut în nuanțe acordate între ele și cu denumirea produsului. Sortimentul de bio-cosmetice FLORENA cuprinde creme grase, semigrase, creme cu alantoină, placentă, vitamine sau extrase de plante, emulsii simple și vitaminate, loțiuni pentru curățirea și spălarea feței și măști cu ou sau infuzii de plante etc.

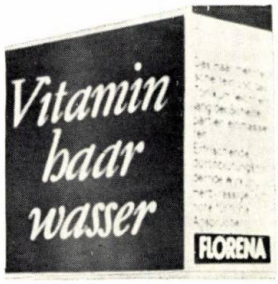
Uzina VEB Florena Waldheim a prezentat o cremă împotriva insolațiilor, FLORENA — Helipan (Sonnencrem), cu o putere filtrantă ridicată față de razele solare și cu un efect calmant asupra pielii iritate, datorită conținutului său de extras de mușețel.

Uzina « VEM Elbe-Chemie » — Dresden, oferă o nouă pastă de dinți sub denumirea « Silca ». Acest produs, cu o capacitate mare de curățire, cuprinde un complex activ cu acțiune preventivă a paradentozei. Pe lîngă faptul că are o aromă plăcută, pasta Silca se îndepărtează ușor și complet prin clătire cu apă, ceea ce este deosebit de important în cazul gingiilor iritate sau inflamate.

Noua serie de șampoane « Londacolor — Cremehaarfarben Seria 200 » permite decolorarea și vopsirea simultană a părului. Prezentată de uzina VEB LONDA Rothenkirchen, seria Londacolor cuprinde 24 de nuanțe și poate fi aplicată atît de către coafori, cît și acasă. Ea se deosebește printr-o putere de acoperire îmbunătățită și o mai bună absorbție de umiditate. « VEB domol Stadtilm » a oferit noi produse auxiliare.

Sub denumirea « domal — Möbelpflege » a fost lansat pe piață un agent de lustruire pentru mobila lăcuită sau lustruită de culoare deschisă sau închisă. Produsul nu conține substanțe inflamabile sau nocive și are un efect antiseptic mai puternic decît produsele cunoscute. Un alt produs nou este « domal-Industrie — reiniger FK » — un produs lichid puternic alcalin pentru curățirea instalațiilor din industria laptelui, a băuturilor și a conservelor de toate tipurile. Aceiași uzină mai oferă un nou agent de curățire pentru WC-uri cu o puternică acțiune de dizolvare asupra depozitelor de piatră și de rugină, fără a ataca porțelanul. El prezintă o capacitate bună de curgere și are un miros plăcut.

« VEB — Fettchemie » a prezentat alături de produsele sale cunoscute, un nou produs de clătire « Avi-stat » lansat pe piața internă în trimestrul III 1973. Noul produs diminuează încărcarea statică și murdărirea țesăturilor și înlesnește călcatul sau calandratul lor.



Largi domenii de aplicatie. Materii prime și auxiliare organice.

Henkel

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100

Alcooli graşi

monoalcooli:
alcooli graşi puri şi chimici puri C_8-C_{22},
pe bază de uleiuri şi grăsimi naturale, primari neramificaţi nesaturaţi şi pari;
indicele de iod între 45 şi 170
dialcooli:
decandiol - 1.10, 12- hidroxistearilalcool.

Produşi ai alcoolilor graşi

cloruri alchidice;
alcooli graşi etoxilaţi/propionoxilaţi;
sulfaţi ai alcoolilor graşi şi sulfaţi eterici ai alcoolilor graşi;
(săruri de NH_4, Na, Li, Mg, trietanolamină);
esteri ai alcoolilor graşi;
alcooli Guerbet.

Produşi ai acizilor graşi

amine etoxilate;
amide ale acizilor graşi;
alcanolamide şi etoxialcanolamide ale acizilor graşi;
nitrili ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi, gliceride parţiale, trigliceride,
esteri epoxidici ai acizilor graşi, trigliceride epoxi;
uleiuri de ricin, hidratate.

Produse speciale

compuşi de amoniu cuaternari şi amfoteri;
alginaţi, metilceluloze şi carboximetilceluloze.

Plastifianţi

adipaţi, monomeri şi polimeri;
esteri ai acizilor graşi;
esteri ai acizilor graşi şi trigliceride epoxidice;
ftalaţi;
sebacaţi, monomeri şi polimeri.

Dizolvanţi

hidronaftaline;
ciclohexanoli;
metilciclohexanoli.

Industria cosmetică

Substanţe de bază, emulgatori, factori de consistenţă şi componente uleioase pentru creme, loţiuni, geluri, substanţe de bază pentru preparate decorative, spumigene, unguenţi, materii pentru luciu perlat, materii de îngroşare şi stabilizatori de spumante pentru şampoane, spumante pentru băi şi duşuri. Produse de bază pentru loţiuni de păr. Preparate spumante pentru paste de dinţi. Substanţe de gonflare pentru soluţii apoase, emulsii si paste de dinţi.

Industria farmaceutică

Baze, emulgatori, factori de consistenţă şi componenţi uleïci pentru creme, loţiuni, geluri, mase supozitoare, materii de expandare, unsori pentru forme de turnare şi compuşi de întîrziere pentru tablete. Spumanţi pentru preparate de băi terapeutice, preparate de spălat părul şi întreţinere a dinţilor.

Industria chimică

Materii prime pentru producerea de detergenţi, umectanţi şi substanţe de dispersie, emulgatori, aditivi lubrifianţi, sinteze chimice. Intermediari şi materii prime pentru detergenţi şi curăţitori, auxiliari pentru textile, tratarea suprafeţelor metalice, pesticide, auxiliari pentru construcţii, şabloane cu întrebuinţare îndelungată, dizolvanţi pentru procese tehnice.

Industria materialelor plastice

Plastifianţi epoxi şi plastifianţi speciali pentru PVC şi alte materiale plastice. Mijloace de lubrifiere individuală şi combinată pentru materiale termoplastice şi duroplastice. Emulgatori pentru polimerizare, substanţe antibloc şi de lunecare pentru fabricarea de polietilenă.
Reducători şi stabilizatori de viscozitate, materii antistatice pentru ABS, materii de protejare împotriva aburirii.

Industria de lacuri şi vopsele

Antisedimentante, substanţe de îngroşare şi de tixotropie, substanţe de prevenire a scurgerii, umectanţi şi substanţe de dispersie, antispumanţi şi conservanţi, produse de aerare pentru sisteme olefine, substanţe de prevenire a dispersiei culorilor, antipeliculogene, substanţe de contopire, separare şi uscare, plastifianţi speciali şi epoxi, emulgatori pentru polimerizare, adezivi pentru lacuri poliuretanice.

Henkel

KPI. KL. R

Henkel & Cie GmbH · Sparte Organische Produkte · Dehydag-Produkte · D-4000 Düsseldorf 1 · Postfach 1100

CHIMIMPORTEXPORT

CHIMIMPORTEXPORT

BUCAREST - ROUMANIE

ENTREPRISE D'ÉTAT POUR LE COMMERCE EXTÉRIEUR EXPORT ET IMPORT DE PRODUITS CHIMIQUES

SUBSTANCES INORGANIQUES

SOUDE CAUSTIQUE (HYDROXIDE DE SODIUM)
SOUDE CALCINÉE (CARBONATE DE SOUDE) LÉGÈRE ET DENSE
BICARBONATE DE SODIUM (PHARMACEUTIQUE ET ALIMENTAIRE)
SILICATE DE SODIUM
SULFATE D'ALUMINIUM
CARBURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
CHLORE LIQUIDE
ACIDE CHLORHYDRIQUE
CHLORURE D'ALUMINIUM (ANHYDRE)
CARBONATE DE MAGNÉSIUM (LÉGER)

INTERMEDIAIRES ET SOLVANTS ORGANIQUES

ACÉTONE
ACRYLONITRILE
PHÉNOL
ACÉTONITRILE
TRICHLOROÉTHYLÈNE
PERCHLORÉTHYLÈNE (TETRACHLORO-ÉTHYLÈNE)
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
ISOBUTANOL (ALCOOL ISOBUTYLIQUE)
OCTANOL (2-ÉTHYL-HEXANOL)
ALCOOLS GRAS SYNTHÉTIQUES, FRACTIONS: C_7-C_9, $C_{12}-C_{14}$ ET $C_{15}-C_{18}$
ANHYDRIDE MALÉIQUE

ALCOYLEAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
MONOISOPROPYLAMINE

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUE

MATIÉRES PLASTIQUES ET RÉSINES SYNTHÉTIQUES

Chlorure de polyvinyle poudre (types de suspension et d'emulsion)
Polyéthylène — types de haute et de basse pression
Copolymères ethylène-acétate de vinile
Polystyrène standard et antichoc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE, TYPE BUTADIÈNE STYRENIQUE

CAROM® 1500 (SBR 1500) CAROM® 1502 (SBR 1502) CAROM® 1712 (SBR 1712)

NOIR DE CARBONE

CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300® (SRF 1)
REBONEX® H (HAF)
REBONEX® HS (HAF HS)
REBONEX® I (ISAF)
REBONEX® IH (ISAF HS)

PRODUITS ANTIPARASITAIRES

Dichlorodiphényltrichloroéthane technique (pour formuler des insecticides)
Hexachlorocyclohexane technique (pour formuler des insecticides)
Fongicide à base de chlorure d'éthylmercure (pour le traitement des semences)
Herbicide à base de dichloro-2,4-phenoxyacétate de sodium

ADDITIFS BIOSTIMULATEUR POUR LA NOURRITURE DES ANIMAUX

Chlorure de choline — 70% solution aqueuse

CHIMIMPORTEXPORT
BUCAREST—ROUMANIE
10, Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone 16 06 36
Télex 011184 et 011185
Telegrames
CHIMIMPORTEXPORT

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE FIBRE CHIMICE

Produce

fibrele și firele

Poliacrilice—Melana®

Poliesterice — Terom®

Poliamidice — Relon®

Săvinești — România

Telefon 13000
Telex 021621—622

1974 JUN 2

oferă:

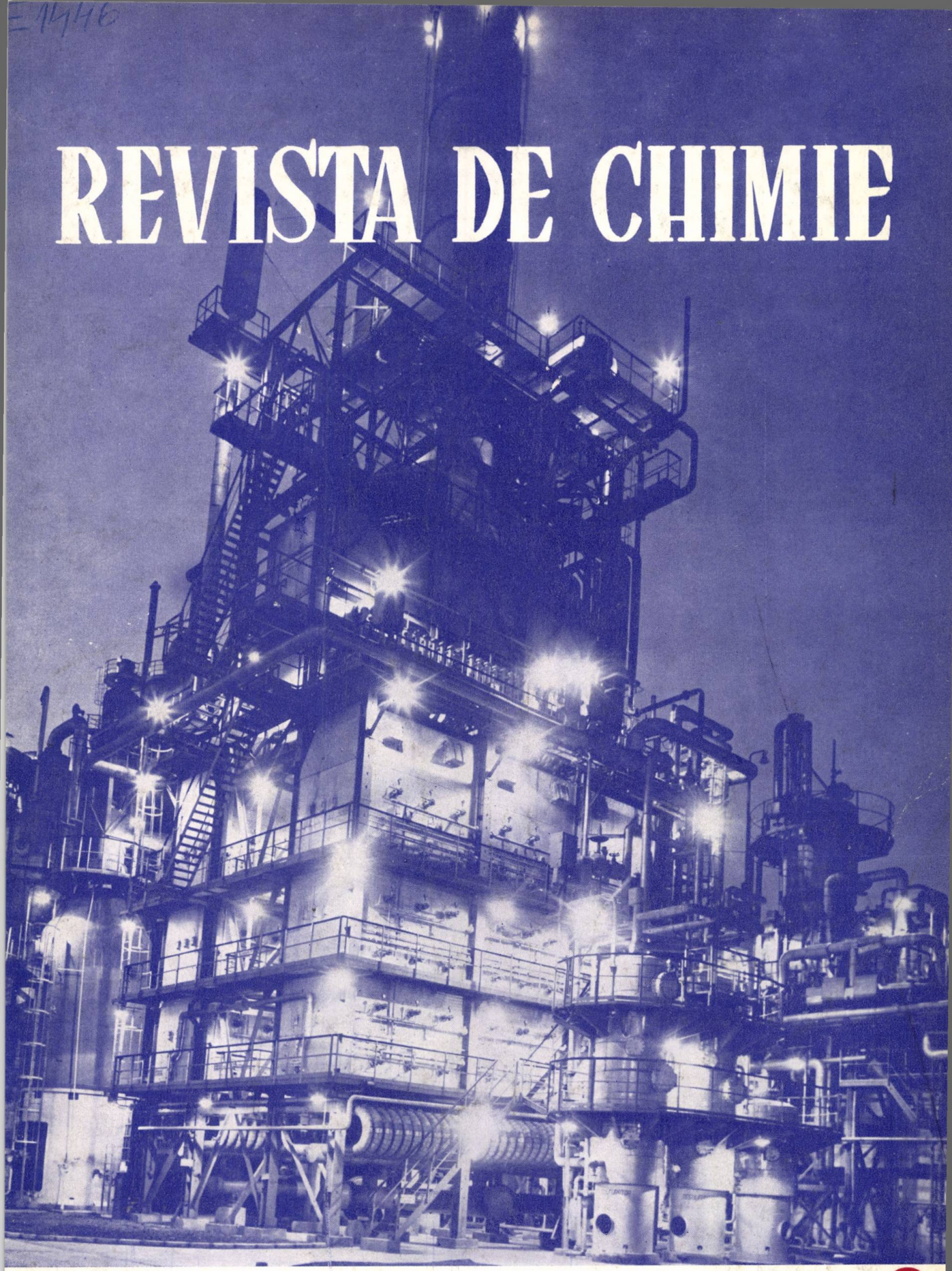
garanția unor produse de calitate ireproșabilă!

FIBRELE S
FIRELE
CHIMICE
ROMÂNES

CALITATI
REMARCABI

fibrex

REVISTA DE CHIMIE



AU 25(6) 417—524 (1974)

6

IUNIE 1974 ◇ Vol. 25 p. 417—524 ◇ BUCUREȘTI — ROMÂNIA

POLICOLOR ✦ POLICOLOR ✦ POLICOLOR

produce:

LACURI, VOPSELE, RĂȘINI SINTETICE ȘI CERNELURI POLIGRAFICE

- emailuri cu uscare la cuptor pe bază de rășini alchidomelaminice pentru vopsirea autoturismelor
- lacuri și emailuri carbamidice mate și lucioase destinate finisărilor moderne a mobilei
- lacuri poliesterice nesaturate pentru finisarea mobilei
- rășini poliesterice pentru turnare și armare cu fibre de sticlă (nasturi, plăci ondulate, laminate, diferite piese cu duritate mare, bărci etc.)
- rășini epoxidice pentru uz electrotehnic, pentru turnare (manșoane și capete terminale de cabluri) și pentru armare cu fibre de sticlă
- rășini epoxidice pentru adezivi
- cerneluri pentru ziare, ediție de carte, lucrări de artă, ambalaje, pe o gamă variată de suporturi: hîrtie, carton, celofan, polietilenă, PVC, folii metalizate, tablă.

Intreprinderea P o l i c o l o r

B-dul. Ion Șulea nr. 309 ✧ sector IV ✧ telefon: 43.34.75

Nr. 6
IUNIE
VOL. 25
1974

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

M. FLORESCU
Activitatea acad. Emilian A. Bratu în slujba industriei chimice 417

R. VOINEA
Prof. Emilian A. Bratu cu prilejul aniversării vîrstei de 70 de ani 418

INGINERIE CHIMICĂ

G. C. SUCIU
Aspecte ale relației energie-chimie ..... 419—422

M. RENERT,
M. CARAGEA
O problemă de diagnostic tehnic .. 423—425

OCT. FLOAREA
M.MIHAI,
Gh. I. JINESCU
Considerații privind transferul de masă în lichide pseudoplastice ..... 426—429

C. IORDACHE,
O. SMIGELSCHI,
R. MIHAIL
Modelarea matematică a reactorului de stiren ..... 430—434

I. DRIMUȘ
A. LUPU,
I.ILIUȚĂ
Tenside cationice pe bază de amine naftenice ..... 435—437

C. CALISTRU,
C. LEONTE
Stoichiometria proceselor chimice industriale. Bilanțurile în procesul chimic industrial tip amestecare-reacție-formare și creștere de germeni ..... 438—442

V. I. ROBU,
G. SBURLEA
Echilibrul în sistemul lichid n-pentan-H_2 S-MEA ..... 443—444

I. CURIEVICI,
A. SEGAL
Contribuții la studiul analitic al transferului de căldură la curgerea turbulentă a unui amestec gaz-solid prin conducte circulare .. 445—448

E. DANCIU
Echilibrul lichid-vapori. VI. Model cinetic și ecuații pentru corelarea datelor la amestecuri multicomponente ..... 449—452

Z. GROPȘIANU,
L. IOVI,
V. JIȘCANU,
R. MINEA
Aspecte privind măsurarea presiunilor foarte înalte cu ajutorul transformărilor de fază ..... 453—455

R. Z. TUDOSE,
GH. CRISTIAN
Mecanismul uscării materialelor. Modelul de uscare fără migrarea umidității .... 456—460

S. I. ROȘCA.
S. ROȘCA
Reacții de substituție nucleofilă la complecși tricarbonil-metal-aromatici ..... 461—465

V. V. JINESCU
Concepții noi în interpretarea comportării reologice a materiei ..... 466—471

V. PĂRĂUȘANU,
GH. IONIȚĂ,
F. DANEȘ,
O. LANDAUER
Distilarea amestecurilor binare de alcooli și glicolieteri la presiune atmosferică 472—475

O. SMIGELSCHI,
D. G. SUCIU
Hidrodinamica mișcărilor superficiale generate de gradienți de temperatură ..... 476—478

C. BALABAN,
GH. I. JINESCU
Comportarea hidrodinamică a bulelor de gaz în prezența oscilațiilor ..... 479—483

AL. DIMIAN,
R. MIHAIL
Modele fizice și matematice ale reacțiilor eterogene lichid-lichid ..... 484—487

M. FILIPESCU-ȚECULESCU
Stabilitatea structurii omogene a stratului fluidizat ..... 488—490

L. BADEA
Unele aspecte privind simularea bilanțurilor de materiale ale sistemelor chimice 491—493

A. MĂNCIULESCU
Absorbția simultană cu reacție chimică a două gaze. Deducerea unei ecuații criteriale pentru coeficientul absorbției chimice a bioxidului de carbon în prezența amoniacului .... 494—498

M. IONESCU-BĂLCEȘTI
Optimizarea instalațiilor complexe de rectificare ..... 499—503

OCT. IORDACHE
Modelul matematic al fenomenului de transfer ..... 504—507

FR. A. GOTHARD
Unele contribuții și orientări în domeniul studiului echilibrelor lichid-vapori .... 508—511

R. Z. TUDOSE,
I. IBĂNESCU
Aspecte noi în hidrodinamica filmelor subțiri de lichide nenewtoniene ..... 512—517

GH. IORDACHE
Contribuții la calculul debitului mașinii de extrudere cu disc, tip con-placă ..... 518—520

M. CARAMLĂU,
GH. MOROI,
AL. DUCA
Studiul reacției acidului fosfovanadomolibdenic cu verde de malachit ..... 521—524

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE „NAVODARI"

PRODUCE:

PENTRU INDUSTRIE

- *Acid sulfuric tehnic*
- *Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)*
- *Acid sulfuric reactiv*
- *Nămol selenios*
- *Cenuși de pirită cu 52% Fe*
- *Acid fluosilicic*
- *Criolită*
- *Fluorură de aluminiu tehnică*
- *Utilaj chimic*

C I Ch
NAVODARI

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat: Calitatea I 45% P_2O_5 • Calitatea II 40% P_2O_5 • Calitatea III 38% P_2O_5

Superfosfat simplu pulbere: 18 — 20% P_2O_5 • Superfosfat simplu granulat 18 — 20% P_2O_5

Centrala industrială de îngrășăminte chimice—Craiova

CONTENTS

M. FLORESCU

The Activity of Academician Emilian Bratu in the Service of Chemical Industry 417

R. VOINEA

Professor Emilian Bratu at his 70th Anniversary 418

CHEMICAL ENGINEERING

G. C. SUCIU

Some Aspects of the Energy-Chemistry Relation 419

M. RENERT, M. CARAGEA

A Problem of Technical Diagnosis 423

OCT. FLOAREA, M. MIHAI, GH. I. JINESCU

Some Considerations concerning the Mass Transfer in Pseudoplastic Liquids 426

C. IORDACHE, O. SMIGELSCHI, R. MIHAIL

The Mathematical Modelling of the Styrene Reactor 430

I. DRIMUŞ, A. LUPU, I. ILIUŢĂ

Cationic Tensides Based on Naphtenic Amines 435

C. CALISTRU, C. LEONTE

The Stoichiometry of Industrial Chemical Processes. The Balances in the Industrial Chemical Process of the Mixing-Reaction-Germ Formation and Growth Type 438

V. I. ROBU, G. SBURLEA

The Equilibrium in the Liquid n-Pentane-H_2S-MEA System 443

I. CURIEVICI, A. SEGAL

Contribution to the Analytical Study of the Heat Transfer in the Turbulent Flow of a Gas-Solid Mixture by Circular Lines 445

E. DANCIU

The Liquid-Vapour Equilibrium. VI. A Kinetic Model and Some Equations for Data Correlation in Multicomponent Mixtures 449

Z. GROPŞIANU, L. IOVI, V. JÎŞCANUI, R. MINEA

Some Aspects concerning the Measuring of Very High Pressures by Means of Phase Transformations 453

R. Z. TUDOSE, GH. CRISTIAN

The Material Drying Mechanism. The Dyring Model without Humidity Migration 456

S. I. ROŞCA, S. ROŞCA

Nucleophilic Substitution Reactions in the Tricarbonyl-Metal-Aromatic Complexes 461

V. V. JINESCU

Some New Conceptions in Interpreting the Rheological Behaviour of the Matter 466

V. PĂRĂUŞANU, GH. IONIŢĂ, F. DANEŞ, O. LANDAUER

The Distillation of Binary Mixtures of Alcohols and Glycoliethers at Atmospheric Pressure 472

O. SMIGELSCHI, D. G. SUCIU

The Hydrodynamics of Superficial Movements Engendered by Temperature Gradients 476

C. BALABAN, GH. I. JINESCU

The Hydrodynamic Behaviour of Gas Bubbles in the Presence of Oscillations 479

AL. DIMIAN, R. MIHAIL

Physical and Mathematical Models of the Heterogenous Liquid-Liquid Reactions 484

M. FILIPESCU-ŢECULESCU

The Stability of the Homogenous Structure of the Fluidified Layer 488

L. BADEA

Some Aspects concerning the Simulation of the Material Balances of Chemical Systems 491

A. MĂNCIULESCU

The Simultaneous Absorption with Chemical Reaction of two Gases. The Deduction of a Criterial Equation for the Chemical Absorption Coefficient of Carbon Dioxide in the Presence of Ammonia 494

M. IONESCU-BĂLCEŞTI

The Optimizing of Complex Rectification Installations 499

OCT. IORDACHE

The Mathematical Model of the Trasfer 504

FR. A. GOTHARD

Some Contritributions and Trends in the Field of Liquid-Vapour Equilibria Studies 508

R. Z. TUDOSE, I. IBĂNESCU

Some New Aspects in the Hydrodynamics of the Thin Films of Non-Newtonian Liquids 512

GH. IORDACHE

Contribution to the Calculus of the Output of the Extrusion Machine with Disk of the Cone-Plate Type 518

M. CARAMLĂU, GH. MOROI, AL. DUCA

A Study of the Reaction of the Phosphovanadomolybdenic Acid with Malachite Green 521

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ

Деятельность Академика Емилиана Брату на службе Промышленной Химии 417

Р. ВОЙНЯ

К семидесятилетию Профессора Емилиана Брату 418

ХИМИЧЕСКАЯ ИНЖЕНЕРИЯ

Г. К. СУЧИУ

Аспекты отношения энергия-химия 419

М. РЕНЕРТ, М. КАРАДЖА

Вопрос технического диагностика 423

ОКТ. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ, ГХ. И. ЖИНЕСКУ

В связи с массопередачей у псевдопластических жидкостях 426

К. ИОРДАКЕ, О. СМИГЕЛСКИ, Р. МИХАИЛ

Математическое моделирование стиролового реактора 430

И. ДРИМУШ, А. ЛУПУ, И. ИЛИУЦЭ

Катионовые тензиды на основе нафтеновых амидов 435

К. КАЛИСТРУ, К. ЛЕОНТЕ

Стоихиометрия химических промышленных процессов. Балансы в химическом промышленном процессе типа смешение-реакция-образование и выращивание зародышей 438

В. И. РОБУ, Г. СБУРЛЯ

Равновесие в системе жидкость — н — пентан-H_2S-МЕА 443

И. КУРИЕВИЧ, А. СЕГАЛ

К вопросу аналитического изучения теплопередачи при бурном течении смеси газ-твердое вещество через круглые трубопроводы 445

Е. ДАНЧУ

Равновесие жидкость-пар. VI. Кинетическая модель и уравнения по корреляции данных у многокомпонентных смесей 449

З. ГРОПШИАНУ, Л. ИОВИ, В. ЖЫШКАНУ, Р. МИНЯ

Аспекты по измерению очень высоких давлений при помощи фазовых трансформаторов 453

Р. З. ТУДОСЕ, Г. КРИСТИАН

Механизм сушки материалов. Сушильная модель без удаления влаги 456

С. И. РОШКА, С. РОШКА

Реакции по ядрофильному замещению у трикарбонил-метал-ароматических комплексов 461

В. В. ЖИНЕСКУ

Новые концепции в интерпретировании реологического поведения материалов 466

В. ПЭРЭУШАНУ, Г. ИОНИЦЭ, Ф. ДАНЕШ, О. ЛАНДАУЕР

Дистилляция бинарных смесей алкоголей и гликолей при атмосферном давлении 472

О. СМИГЕЛСКИ, Д. Г. СУЧИУ

Гидродинамика поверхностных движений образующихся температурными градиентами 476

К. БАЛАБАН, Г. И. ЖИНЕСКУ

Гидродинамическое поведение газовых пузырьков в присутствие колебаний 479

АЛ. ДИМИАН, Р. МИХАИЛ

Физические и математические модели гетерогенных реакций жидкость-жидкость 484

М. ФИЛИПЕСКУ-ЦЕКУЛЕСКУ

Стабильность однородной структуры флюидизированного слоя 488

Л. БАДЯ

Ряд аспектов по симуляции балансов материалов химических систем 491

А. МЭНЧУЛЕСКУ

Одновременное поглощение с химической реацией двух газов. Выведение критериального уравнения для коэффициента химического поглощения углекислого газа в присутствие аммиака 494

М. ИОНЕСКУ-БЭЛЧЕШТЬ

Оптимизация комплексных регулирующих установок 499

ОКТ. ИОРДАКЕ

Математическая модель передачи 504

ФР. А. ГОТХАРД

Ряд вкладов и ориентировок в области изучения равновесий жидкость-пар 508

Р. З. ТУДОСЕ, И. ИБЭНЕСКУ

Новые аспекты в гидродинамике тонких пленок неньютонианских жидкостей 512

ГХ. ИОРДАКЕ

К вопросу расчета дебита дискового экструдера, типа конус-пластина 518

М. КАРАМЛЭУ, ГХ. МОРОЙ, АЛ. ДУКА

Изучение реакции фосфованадомолибденовой кислоты с малахитовым зеленным 521

INHALT

M. FLORESCU

Das Schaffen Akademiemitglieds Emilian Bratu im Dienste des Chemieindustrie 417

R. VOINEA

Professor Emilian Bratu, anlässlich seines 70. Geburtstags 418

CHEMISCHES ENGENEERING

G. C. SUCIU

Aspekte der Beziehung Energie-Chemie 419

M. RENERT, M. CARAGEA

Ein Problem der technischen Diagnose 423

OCT. FLOAREA, M. MIHAI, GH. I. JINESCU

Betrachtungen in bezug auf die Massenübertragungen in pseudoplastischen Flüssigkeiten 426

C. IORDACHE, O. SMIGELSCHI, R. MIHAIL

Mathematische Modellierung des Styrol-Reaktors 430

I. DRIMUȘ, A. LUPU, I. ILIUȚĂ

Kationische Tenside auf Basis naphtenischer Amine 435

C. CALISTRU, C. LEONTE

Stoichiometrie industrieller chemischer Prozesse. Bilanzen im industriellen chemischen Prozess von der Art Vermischung-Reaktion-Bildung und Wachstum von Keimen 438

V. I. ROBU, G. SBURLEA

Gleichgewicht im flüssigen System N-Pentan-H_2S-MEA 443

I. CURIEVICI, A. SEGAL

Beiträge zur analytischen Untersuchung der Wärmeübertragung bei der Wirbelströmung eines Gas-Flüssig-Gemisches durch Kreisleitungen 445

E. DANCIU

Flüssig-Dampf-Gleichgewicht. VI. Kinetisches Modell und Gleichungen für die Korrelation der Daten bei Mehrkomponentengemischen 449

Z. GROPȘIANU, L. IOVI, V. JÎȘCANU, R. MINEA

Aspekte in bezug auf das Messen sehr hoher Drücke mit Hilfe der Phasenumwandlungen 453

R. Z. TUDOSE, GH. CRISTIAN

Mechanismus der Materialtrocknung. Trocknungsweise ohne Feuchtigkeitsabwanderung 456

S. I. ROȘCA, S. ROȘCA

Reaktionen der nukleophilen Substitution bei aromatischen Metall-Trikarbonyl-Verbindungen 461

V. V. JINESCU

Neue Auffassungen in der Bewertung des rheologischen Verhaltens der Materie 466

V. PĂRĂUȘANU, GH. IONIȚĂ, F. DANEȘ, O. LANDAUER

Destillation binärer Gemische von Alkoholen und Glykoläther bei Aussenluftdruck 472

O. SMIGELSCHI, D. G. SUCIU

Hydrodynamik der, durch Temperaturgradienten verursachten Oberflächenbewegungen 476

C. BALABAN, GH. I. JINESCU

Hydrodynamisches Verhalten der Gasblasen bei Schwingungen 479

AL. DIMIAN, R. MIHAIL

Physikalische und mathematische Modelle der heterogenen Flüssig-Flüssig-Reaktionen 484

M. FILIPESCU-ȚECULESCU

Stabilität der homogenen Struktur der Wirbelschicht 488

L. BADEA

Einige Aspekte in bezug auf die Stimulation der Materialbilanz chemischer Systeme 491

A. MĂNCIULESCU

Gleichlaufende Absorbtion und chemische Reaktion zweier Gase. Ableitung einer Kriterialgleichung für den Koeffizient der chemischen Absorbtion des Kohlendioxyds in Gegenwart des Ammoniaks 494

M. IONESCU-BĂLCEȘTI

Optimalgestaltung komplexer Rektifizieranlagen 499

OCT. IORDACHE

Mathematisches Modell der Übertragung 504

FR. A. GOTHARD

Beiträge und Ausrichtungen im Bereich der Untersuchung der Flüssig-Dampf-Gleichgewichte 508

R. Z. TUDOSE, I. IBĂNESCU

Neue Aspekte in der Hydrodynamik von Dünnfilmen nichtnewtonischer Flüssigkeiten 512

GH. IORDACHE

Beiträge zur Berechnung der Leistung der Scheibenstrangpresse, Typ Kegel-Platte 518

M. CARAMLĂU, GH. MOROI, AL. DUCA

Untersuchung der Reaktion der Phosphor-Vanadin-Molybdänsäure mit Malachitgrün 521

SOMMAIRE

M. FLORESCU

L'activité de l'Académicien Emilian A. Bratu au service de l'industrie chimique 417

R. VOINEA

Le Professeur Emilian Bratu lors de son 70ème anniversaire 418

LE CHEMICAL ENGINEERING

G. C. SUCIU

Certains aspects de la relation énergie-chimie 419

M. RENERT, M. CARAGEA

Un problème de diagnostic technique 423

OCT. FLOAREA, M. MIHAI, GH. I. JINESCU

Considérations sur le transfert de masse dans les liquides pseudoplastiques .. 426

C. IORDACHE, O. SMIGELSCHI, R. MIHAIL

Le modelage mathématique du réacteur de styrène 430

I. DRIMUȘ, A. LUPU, I. ILIUȚĂ

Tensides cationiques à base d'amines naphténiques 435

C. CALISTRU, C. LEONTE

La stoechiométrie des processus chimiques industriels. Les bilans dans le processus chimique industriel du type mélange-réaction-formation et croissance de germes 438

V. I. ROBU, G. SBURLEA

L'équilibre dans le système liquide-n-pentane-H_2S-MEA 443

I. CURIEVICI, A. SEGAL

Contributions à l'étude analytique du transfert de chaleur lors de l'écoulement turbulent d'un mélange gaz-solide par des conduites circulaires 445

E. DANCIU

L'équilibre liquide-vapeurs. VI. Modèle cinétique et équations pour la corrélation des données chez les mélanges multi-composants 449

Z. GROPȘIANU, L. IOVI, V. JÎȘCANU, R. MINEA

Aspects concernant le mesurage des pressions très hautes à l'aide des transformations de phase 453

R. Z. TUDOSE, GH. CRISTIAN

Le mécanisme du séchage des matériaux. Le modèle de séchage sans migration de l'humidité 456

S. I. ROȘCA, S. ROȘCA

Réactions de substitution nucléophile chez les complexes tricarbonyle-métal-aromatiques 461

V. V. JINESCU

Conceptions nouvelles dans l'interprétation du comportement rhéologique de la matière 466

V. PĂRĂUȘANU, GH. IONIȚĂ, F. DANEȘ, O. LANDAUER

Distillation des mélanges binaires d'alcools et de glycoliéthers à la pression atmosphérique 472

O. SMIGELSCHI, D. G. SUCIU

L'hydrodynamique des mouvements superficiels engendrés par des gradients de température 476

C. BALABAN, GH. I. JINESCU

Le comportement hydrodynamique des bulles de gaz en présence des oscillations 479

AL. DIMIAN, R. MIHAIL

Modèles physiques et mathématiques des réactions hétérogènes liquide-liquide 484

M. FILIPESCU-ȚECULESCU

La stabilité de la structure homogène de la couche fluidifiée 488

L. BADEA

Certains aspects concernant la simulation des bilans de matériaux des systèmes chimiques 491

A. MĂNCIULESCU

L'absorption simultanée avec la réaction chimique de deux gaz. Déduction d'une équation critérielle pour le coefficient de l'absorption chimique du bioxyde de carbone en présence de l'ammoniac 494

M. IONESCU-BĂLCEȘTI

L'optimisation des installations complexes de rectification 499

OCT. IORDACHE

Le modèle mathématique du transfert 504

FR. A. GOTHARD

Contributions et orientations dans le domaine des équilibres liquide-vapeurs 508

R. Z. TUDOSE, I. IBĂNESCU

Nouveaux aspects dans l'hydrodynamique des films minces de liquides non-newtoniens 512

GH. IORDACHE

Contributions au calcul du débit de la machine d'extrusion avec disque, du type cône-plaque 518

M. CARAMLĂU, GH. MOROI, AL. DUCA

Etude de la réaction de l'acide phospho-vanadomolybdénique avec du vert de malachite 521

Ing. M. Florescu
Ministrul Industriei Chimice

Activitatea acad. EMILIAN A. BRATU în slujba industriei chimice

Progresul mondial al industriei chimice moderne este determinat într-o măsură importantă de constituirea, în ultimii 50 de ani, a ingineriei chimice ca o disciplină independentă, bine conturată și de directă utilitate practică. În țara noastră dezvoltarea ingineriei chimice este strîns legată de numele acad. Em. A. Bratu, care, printr-o muncă asiduă și perseverentă, a introdus această disciplină în învățămîntul tehnic superior prin cursurile pe care le-a predat, cu începere din anul 1940, la Școala politehnică din București. Activitatea sa multiplă, didactică și științifică a dus la formarea mai multor generații de ingineri chimiști, a căror prezență, împreună cu a altor specialiști, s-a manifestat ca un element esențial al progresului tehnic înregistrat în țara noastră.

Acad. Em. A. Bratu a acordat o deosebită importanță rezolvării problemelor ridicate de dezvoltarea industriei chimice în anii regimului socialist. Contribuția sa la avîntul acestei industrii s-a manifestat în forme variate, caracterizate întotdeauna prin calitatea soluțiilor găsite și grija de aplicare eficientă a acestora.

Un domeniu de activitate în care prezența sa s-a făcut mult simțită este acela al proiectării utilajelor și instalațiilor chimice. Numeroasele lucrări pe care le-a elaborat au constituit metode de calcul științific, determinînd ridicarea nivelului de tratare a problemelor tehnologice în institutele de proiectare. Se menționează, astfel, cîteva lucrări din această categorie, pentru a ilustra, cu exemple de altfel binecunoscute astăzi de către inginerii proiectanți, preocuparea de ridicare a nivelului proiectării instalațiilor chimice.

Calculul coloanelor de rectificare a fost tratat de acad. Em. A. Bratu în mai multe lucrări, dintre care citäm „Coeficienți de activitate a gazelor", „Ecuația generală pentru calculul presiunilor de vapori", „Echilibrul lichid-vapori al sistemelor binare". „Refluxul optim în coloanele de rectificare", „Corelarea datelor de echilibru izobar lichid-vapori la amestecuri policomponente". Aceste lucrări au permis calculul mai exact al curbelor de echilibru, recurgînd la un număr minim de determinări experimentale și au stabilit condiții mai corecte privind operarea coloanelor de rectificare.

Dimensionarea unor noi tipuri de utilaje întrebuințate în industria chimică a fost abordată nu numai în publicații ale revistelor de specialitate, dar și direct introdusă în manualele universitare, cum este cazul schimbătoarelor de căldură spirale, aparate de mare capacitate de transfer caloric, la un gabarit redus.

O direcție de lucru inițiată de acad. Em. A. Bratu în ultimii ani a căpătat o dezvoltare și o consacrare recunoscută atît pe plan național, cît și internațional. Înscriindu-se în problemele actuale de ridicare a eficienței utilajelor și instalațiilor chimice, acad. Em. A. Bratu a explorat, împreună cu un colectiv mai larg de colaboratori, căile de intensificare a proceselor elementare de transfer și, prin aceasta, a creșterii productivității aparatelor industriale. Au fost studiate efectele de intensificare prin vibrare și pulsare asupra evaporării, absorbției, rectificării și fluidizării. În toate cazurile, au fost constatate intensificări importante ale proceselor și explicate mecanismele de transfer.

Sînt astfel binecunoscute lucrările privind vibrarea stratului fluidizat, metodă originală dezvoltată în catedra sa, comunicate la mai multe congrese străine și publicată în revistele Génie chimique și British Chemical Engineering. Prin vibrare, s-a reușit intensificarea apreciabilă a capacității de transfer de căldură sau de masă care se poate dezvolta într-un strat fluidizat. Rezultate pozitive au fost obținute și la vibrarea coloanelor de rectificare, mărindu-se eficacitatea de separare. Procedeul este acoperit de un brevet de invenție. În mod analog s-a reușit intensificarea operației de absorbție gaz-lichid prin pulsarea fazei lichide.

În martie 1963 i s-a făcut cinstea de a fi ales membru corespondent al Academiei R.S. România. În această calitate, Prezidiul Academiei i-a încredințat sarcina de a înființa (1966) și de a conduce „Comisia pentru combaterea coroziunii". Prin activitatea comisiei, au fost polarizate forțele existente în țară de specialiști corozioniști, făcîndu-se cunoscute efectele dăunătoare ale coroziunii asupra economiei naționale și preconizîndu-se metode specifice de combatere. S-au organizat cicluri de conferințe, simpozioane, discuții în care au fost dezbătute teme stringente de coroziune.

Problemele actuale ale protecției mediului înconjurător și ale micșorării consumului de energie au fost în centrul atenției sale în mod permanent. Astfel, sînt demne de semnalat studiile privind problemele de ape reziduale din București, epurarea apei pentru alimentarea cazanelor la Uzina Grozăvești și îmbunătățirea epurării apelor la Rafinăria Brazi.

În perioada mai recentă, participă la mai multe contracte de cercetare științifică cu producția referitoare la introducerea răcirii cu aer (prin răcitoare cu aripioare) la mai multe combinate chimice (Tr. Măgurele, Năvodari), concomitent cu experimentarea unor astfel de utilaje la Uzina Griviția Roșie, operație care, prin reducerea consumului de energie, va avea importante efecte economice.

Acordarea Premiului de Stat al Republicii Populare Române, și a titlului de laureat al Premiului de Stat pe anul 1953, ca șef al colectivului care a realizat lucrarea „Separarea toluenului din benzină prin distilare azeotropică cu metil-etil-cetonă" exemplifică, de asemenea, orientarea preocupărilor sale spre rezolvarea problemelor industriale.

În afara acestor mențiuni concrete, trebuie arătat că prof. Em. A. Bratu a participat la nenumărate consultații și expertize solicitate de industrie, răspunzînd întotdeauna cu deosebită solicitudine cererilor acesteia.

De asemenea nu se poate neglija în această enumerare participarea sa la diferite manifestații științifice interne și internaționale, prin care a difuzat prestigiul școlii românești de inginerie chimică.

Activitatea didactică a prof. Em. A. Bratu reprezintă una din principalele sale contribuții la dezvoltarea industriei chimice. Formarea a peste 5000 de ingineri chimiști în cei peste 46 ani de activitate didactică a contribuit la introducerea în industrie a unor elemente bine pregătite pentru rezolvarea problemelor de inginerie. Repartizați în diferite domenii de activitate: producție, cercetare, proiectare, conducere, acești ingineri au diseminat în industrie cunoștințele acumulate în timpul facultății.

Promovarea unui număr de doctoranzi a contribuit la ridicarea calificării științifice superioare a unor cadre tehnice care au aprofundat probleme teoretice și practice legate de dezvoltarea industriei chimice. Marea majoritate a temelor tratate în tezele de doctorat se referă la probleme concrete care interesează industria, multe din ele generînd brevete de invenție.

În general, atenția acordată de prof. Em. Bratu formării profesionale și morale a tineretului este exemplară. În decursul anilor, în jurul său, s-a format un nucleu de cercetători și cadre didactice care, însușindu-și spiritul și metoda sa de lucru, îi continuă activitatea de introducere și extindere a principiilor de inginerie chimică în industrie.

Acad. Em. A. Bratu constituie un exemplu de om de știință, profesor și cetățean care inspiră pe studenții și colaboratorii săi. Recunoașterea meritelor sale, prin alegerea recentă ca membru al Academiei R.S.R., reprezintă încununarea unei activități îndelungate și a multor realizări însemnate. Conducerea Ministerului Industriei Chimice, recunoscînd însemnata sa contribuție la dezvoltarea învățămîntului tehnic superior de chimie industrială din țara noastră, se asociază la urările de sănătate și îndelungată activitate viitoare, care i se adresează cu ocazia împlinirii vîrstei de 70 de ani.

● ● ●

Acad. R. Voinea
Rectorul Institutului Politehnic Bucureşti

Profesorul EMILIAN A. BRATU
cu prilejul aniversării vîrstei de 70 de ani

La 8 august 1974 profesorul universitar emerit doctor docent inginer Emilian A. Bratu, membru al Academiei Republicii Socialiste România, profesor de Operaţii şi Utilaje în industria chimică la Institutul Politehnic Bucureşti, împlineşte 70 de ani.

Pentru cei peste 5000 de foşti studenţi ai profesorului Emilian A. Bratu, astăzi ingineri chimişti, conducători de unităţi industriale, proiectanţi, cercetători şi profesori, precum şi pentru toţi cei ce, oameni de ştiinţă sau ai tehnicii, au contribuit la crearea industriei chimice româneşti, profesorul Em. A. Bratu, prin personalitatea şi prin activitatea sa, întruchipează ingineria chimică. Ctitor al disciplinelor de inginerie chimică la noi în ţară, încă din momentul în care foarte puţine institute de învăţămînt superior din lume le introduseseră în planurile de învăţămînt, şi, în acelaşi timp, creator al unei adevărate şcoli româneşti de inginerie chimică, profesorul Em. A. Bratu şi-a dedicat întreaga sa viaţă formării unui curent de cercetări şi preocupări într-o direcţie, altă dată inexistentă la noi în ţară.

S-a născut la Bucureşti, unde a urmat cursurile şcolii elementare şi ale liceului, obţinînd, în anul 1922, diploma de bacalaureat la liceul Matei Basarab.

Între anii 1923—1927 a urmat Şcoala Politehnică din Bucureşti, secţia industrială, avînd ca profesori pe David Emanuel, Andrei Ioachimescu, Traian Lalescu, Vasile Bianu etc. Remarcat de către profesorul Paul Staehelin, figură reprezentativă a învăţămîntului tehnologic chimic din acea vreme, a fost reţinut asistent la catedra de chimie tehnologică şi electrochimie.

În perioada asistenţei şi colaborării cu profesorul Staehelin, profesorul Em. A. Bratu a efectuat o serie de stagii de specializare în laboratoare renumite la Karlsruhe, Mühlheim şi Viena. Tot în cadrul Institutului Politehnic din Viena, sub conducerea savanţilor E. Abel şi O. Redlich şi-a elaborat teza de doctorat, „Prepararea izotopului greu de hidrogen şi determinarea constantei de disociere a apei grele", subiect de mare noutate în perioada respectivă, care-şi menţine actualitatea şi în prezent. Pe baza acestei lucrări, în anul 1936, obţine diploma de doctor în ştiinţe tehnice.

În anul 1940 a fost însărcinat cu predarea cursului de „Fizică industrială", curs transformat, la propunerea sa, în cel de „Aparate şi instalaţii utilizate în industria chimică". Iniţiativa introducerii acestei discipline, precum şi dezvoltarea sa în ţara noastră, aparţine profesorului Em. A. Bratu, datorită căruia, în scurt timp, a devenit principala disciplină de profil pentru formarea inginerului chimist. În concepţia profesorului Em. A. Bratu, cursul, astăzi denumit „Operaţii şi utilaje în industria chimică", trebuie să transmită studenţilor, în mod sintetic şi sistematizat, cunoştinţele şi metodele inginereşti necesare inginerului chimist care lucrează în cercetare, proiectare şi exploatare.

În anul 1948, a fost numit profesor, şef al catedrei de Procedee şi aparate, calitate în care a contribuit în mod esenţial la educarea generală şi inginerească a viitorilor ingineri chimişti, la dezvoltarea şi afirmarea disciplinelor de procedee şi aparate în industria chimică, precum şi a celor ce, în mod natural, au derivat din acestea.

Generaţii după generaţii de studenţi au învăţat de la profesorul Bratu nu numai principiile cantitative ale meseriei de inginer chimist, dar şi modul de a gîndi logic, de a ataca metodic o problemă, de a prezenta în mod clar şi succint esenţialul rezultatelor şi cunoştinţelor dobîndite. În această direcţie, sînt şi vor rămîne exemple de sistematizare, claritate în expunere şi rigurozitate cursurile, devenite clasice, redactate de profesorul Bratu, apărute în numeroase ediţii, întîi litografiate, apoi tipărite şi reeditate, precum şi volumele III şi IV din „Manualul inginerului chimist", editate sub coordonarea sa şi cu directa contribuţie în redactarea a numeroase capitole.

Activitatea ştiinţifică a profesorului Em. A. Bratu acoperă un domeniu larg, plecînd de la cercetările de chimie fizică aplicată, trecînd prin studii tehnologice privind o serie de procese chimice, pînă la cercetările fundamentale şi aplicative referitoare la procedeele şi aparatele industriei chimice.

Astfel, în domeniul fizico-chimiei apei grele, lucrările efectuate de profesorul Em. A. Bratu asupra disocierii electrolitice a apei grele, deşi printre primele în acest domeniu, îşi conservă încă actualitatea, constantele de disociere stabilite figurînd în culegerile internaţionale de date fizico-chimice.

Din aceeaşi sferă de activitate trebuie amintite lucrările privind coeficienţii de activitate ai gazelor, elaborarea unei ecuaţii generale pentru presiunea vaporilor saturanţi, precum şi o serie de lucrări dedicate studiului echilibrelor vapori-lichid.

În domeniul tehnologic, lucrările de cercetare efectuate de profesorul Em. Bratu se adresează metodelor de analiză şi epurare a apelor reziduale, analizei gazelor, fabricării unor compuşi chimici.

În domeniul ingineriei chimice, profesorul Em. A. Bratu a atacat atît aspecte legate de fundamentarea metodelor de calcul utilizate sau elucidarea mecanismelor proceselor individuale, cît şi lucrări aplicative privind utilizarea procedeelor unitare în cazuri concrete de separare şi elaborarea metodelor de calcul sau corelare.

Din numeroasele preocupări ale profesorului Em. A. Bratu, se pot aminti: lucrări privind mecanismul procesului de rectificare, utilizarea distilării azeotropice, extractive şi azeotropextractive, separării prin licuaţie, refluxul optim al coloanelor de rectificare, studii referitoare la structura şi proprietăţile stratului fluidizat, analiza puterii consumate de agitatoare, sisteme de separare continue în coloane cu schimbători de ioni, metode de calcul a schimbătoarelor de căldură spirale, similitudine.

În ultimii zece ani, preocuparea principală a profesorului Em. A. Bratu şi a colectivului condus de domnia-sa a fost găsirea unor posibilităţi de intensificare a proceselor de transfer termic şi de masă, şi, prin aceasta, a creşterii productivităţii aparatelor industriale.

Caracterul utilitar aplicativ al cercetărilor iniţiate de profesorul Em. A. Bratu rezultă şi din realizările industriale, dublate de brevete şi certificate de autor, pentru principiile procedeelor imaginate. O confirmare este şi acordarea, în anul 1954, a titlului de laureat al premiului de stat pentru lucrarea „Separarea toluenului din benzină prin distilare azeotropică".

Activitatea ştiinţifică prodigioasă a profesorului Em. A. Bratu a creat un curent de cercetări orientate în direcţii majore ale ingineriei chimice. În calitate de şef de şcoală, profesorul Em. A. Bratu a îndrumat şi a format zeci de cercetători, mulţi dintre ei astăzi profesori, şefi de colective la rîndul lor.

Trecerea în revistă a activităţii profesorului Em. A. Bratu ar fi cu siguranţă incompletă, fără menţionarea îndelungatei şi rodnicei sale activităţi ca decan al Facultăţii de chimie industrială.

În anul 1963, profesorul Em. A. Bratu a fost ales membru corespondent al Academiei R.S.R., iar în anul 1974, membru titular al Academiei. În anul 1969, i s-a conferit titlul de „profesor universitar emerit", pentru activitatea sa remarcabilă în domeniul instruirii şi educării studenţilor şi a contribuţiei sale la dezvoltarea învăţămîntului şi culturii din patria noastră. De asemenea, ca o recunoaştere a meritelor sale, profesorul Em. A. Bratu a fost distins cu ordine şi medalii ale R.S.R.

La împlinirea vîrstei de 70 de ani, academicianul profesor Emilian Bratu se află în plină activitate creatoare. Conducerea Institutului politehnic Bucureşti îi exprimă, pe această cale, mulţumiri pline de recunoştinţă pentru frumoasele rezultate obţinute în procesul instructiv-educativ şi urează academicianului Emilian Bratu, în continuare, noi şi frumoase succese în activitatea sa de cercetare ştiinţifică pusă în slujba dezvoltării pe o treaptă superioară a industriei chimice în ţara noastră.

G. C. Suciu*

ASPECTE ALE RELAȚIEI ENERGIE — CHIMIE

Diferența dintre creșterea consumului și rata de descoperire a noi resurse energetice a dus la penuria de energie, spre care tinde, în prezent, societatea, ca un efect al creșterii populației și a dezvoltării tehnologice. Situația aceasta, cunoscută și analizată de cîtva timp de către specialiști, s-a impus dramatic opiniei publice, în ultimul an.

S-a estimat ca pînă în anul 1980, peste 90% din energia consumată în lume va proveni din arderea combustibililor fosili, din care mai mult de 60% revine petrolului și gazelor naturale, circa 30% cărbunelui, iar diferența, energiei hidraulice și nucleare, care contribuie cu mai puțin de 10% la consumul total. Industria chimică modernă de sinteză a materialelor plastice, a fibrelor sintetice și îngrășămintelor, utilizînd hidrocarburi ca materie primă, este bazată în măsură covîrșitoare pe prelucrarea petrolului și a gazelor.

În cele ce urmează, se va face o scurtă trecere în revistă a soluțiilor care se întrevăd, în prezent, pentru depășirea penuriei de energie, precum și a implicațiilor ei asupra dezvoltării chimiei.

Rezervele mondiale recuperabile de petrol au fost estimate la 86×10^9 t, iar cele de gaze naturale de $50 \times 10^{12} m^3$. Aproape 60% din rezervele de petrol și 20% din cele de gaze se găsesc în Orientul Apropiat, iar dintre țările dezvoltate industrial numai U.R.S.S. dispune de rezerve importante de petrol și gaze. La consumul din anul 1973 rezervele mondiale satisfac nevoile pentru mai puțin de 30 de ani, iar extrapolînd la populația lumii consumul specific pe locuitor în S.U.A., rezervele acestea s-ar epuiza în mai puțin de 6 ani [12].

Este aproape sigur că aceste rezerve sînt subestimate și că o activitate intensă de prospecțiuni și explorări geologice va pune în evidență noi depozite importante de țiței și gaze naturale, îndeosebi pe platformele marine și la mari adîncimi, și că progresele în operațiile de recuperare secundară și terțiară vor permite creșterea gradului mediu de recuperare pînă la 40—50%.

Totuși, în prezent nu pare probabil ca noile descoperiri și recuperările avansate să poată compensa pentru mai mulți ani dinamica consumului, evitînd reducerea rapidă a rezervelor.

Penuria de hidrocarburi va ridica costul tuturor produselor în componența cărora energia intervine ca un component important și va scumpi prețul tuturor materiilor prime petrochimice. Astfel, majorarea prețului petrolului cu o unitate pe tonă (de ex. un $/t) va avea ca efect următoarele creșteri de prețuri orientative [2]:

Etilena, prin piroliză de motorină	2
Propilena prin piroliză de motorină și prin cracare catalitică	1
Butadiena, prin dehidrogenare n—C_4	5
Benzen prin piroliză de motorină și prin reformare catalitică	3
Paraxilen, prin reformare catalitică	4

Această situație ridică, cu o deosebită acuitate, problema măririi resurselor primare de energie, a economiei de energie și a extinderii utilizării altor materii prime la fabricarea combustibililor pentru scopuri industriale, pentru transporturi, pentru uzul casnic și pentru producerea materiilor de bază necesare industriei chimice.

O primă soluție la care se va recurge pentru a compensa lipsa de petrol și gaze naturale va fi extinderea utilizării ca atare a cărbunelui, a șisturilor uleioase și a nisipurilor bituminoase drept combustibil și elaborarea proceselor de conversie a lor în combustibili gazoși și lichizi.

S-a considerat prelucrarea cărbunelui „in situ" aproape de locul de producție sau transportul lui la distanță prin conducte, la centrale de consum.

Deși studiată de mai mulți ani, gazeificarea subterană a cărbunilor nu a dus, pînă în prezent, la rezultate promițătoare decît în situații locale speciale.

Cărbunele [7] măcinat și amestecat cu apă poate fi transportat prin conducte din oțel-carbon, la costuri care, raportate la aceeași energie de ardere, în condițiile din S.U.A., pe distanțe de 1 600 km, sînt de 3 ori mai ridicate decît cele corespunzătoare transportului petrolului prin conducte, cu 20% mai mari decît pentru transportul gazelor naturale, dar reprezintă numai 60% din costul de transport al cărbunelui pe calea ferată.

În Europa se aplică de mai mulți ani, în numeroase instalații industriale, conversia cărbunelui la gaze combustibile constituite preponderent din H_2+CO. În prezent, se urmărește completarea acestui proces prin etapa de metanare, prin care puterea calorică a produsului crește la circa 8 000 kcal/Nm^3, reducînd astfel costul transportului.

Deși se pare că, în momentul de față, nu există în exploatare industrială nici un proces de gazeificare a cărbunelui la metan, numeroase procese se găsesc în diverse faze de dezvoltare [14] sub denumiri ca „Hygas", „Bi-Gas", „Synthan", „acceptor de CO_2",

* Institutul de petrol, gaze și geologie.

procedeul la presiuni ridicate (Lurgi), cu topitură de carbonat de sodiu etc. [4].

Etapele mai importante de gazeficare a cărbunelui sînt:

$$C + H_2O \xrightarrow{>900^\circ} CO + H_2 + 32500 \text{ kcal/kmol } H_2 \text{ gazeificare}$$

$$n\text{CmH} + H_2 \underset{}{\overset{600—800^\circ}{\rightleftharpoons}} CH_4 \text{ exotermă — hidrocracare}$$

$$CO + H_2O \overset{920^\circ}{\rightleftharpoons} CO_2 + H_2 - 7800 \text{ kcal/kmol CO}$$
oxidare CO

$$CO + 3H_2 \overset{370^\circ}{\rightleftharpoons} CH_4 + H_2O - 52200 \text{ kcal/kmol CO}$$
metanare

Întrucît unele etape principale ale acestor procese se cunosc din fabricarea gazului de sinteză și din alte procese (metanare), este probabil că perioada de trecere a lor la scară industrială să fie relativ scurtă.

Toate procesele de gazeificare a cărbunelui sînt costisitoare și au un randament energetic de circa 65%. Pentru a produce 7 mil · m³/zi gaz combustibil cu o putere calorifică aproximativ egală cu a metanului, sînt necesare circa 17 000 t/zi cărbune, 5,5 t/zi oxigen și o investiție aproximativ de 3 ori mai ridicată decît aceea aferentă construcției unei rafinării cu o capacitate echivalentă, pe profil de combustibil.

De cîteva decenii, se studiază, în stații-pilot și în instalații semiindustriale, obținerea de hidrocarburi din nisipuri [6] și din șisturi uleioase, ca materii prime pentru combustibili și pentru industria chimică. În ultimul timp, aceste lucrări s-au intensificat considerabil, iar în prezent există în funcțiune instalații cu producție industrială în U.R.S.S., în R. P. Chineză, S.U.A., Brazilia etc. O unitate de prelucrare a nisipurilor bituminoase din Canada a produs, în anul 1972, peste 2 mil. t „ulei sintetic".

Economicitatea procesului este determinată în mare măsură de accesibilitatea nisipurilor sau a șisturilor și de conținutul lor potențial în hidrocarburi. În prezent, orice procedeu de prelucrare avansat pare greu de justificat economic pentru șisturi cu un conținut sub 8—10% petrol. În cazuri particulare sterilul rezultat din arderea sau din prelucrarea șisturilor ar putea constitui materii prime pentru extragerea unor metale sau pentru alte procese (ciment).

Prelucrarea cărbunelui și, îndeosebi, a șisturilor ridică considerabile probleme de transport. Astfel, o rafinărie care ar produce 3 mil. t/an petrol din șisturi, avînd un conținut potențial de 10% hidrocarburi, ar trebui să fie zilnic alimentată cu circa 100 000 t șisturi brute și să se expedieze un tonaj practic egal de steril.

Este interesant de observat că unele tehnologii aplicate șisturilor ar putea fi adoptate la prelucrarea cărbunilor inferiori.

O etapă următoare de dezvoltare a proceselor pentru obținerea de petrol „sintetic" se va baza pe conversia cărbunilor. Tehnologia procesului este mai greoaie decît cea a prelucrării șisturilor, dar randamentele obținute fiind superioare, problema transportului materiei prime și a deșeurilor este mai simplă.

S-au publicat puține date care să arate progresele realizate în ultimii ani în hidrogenarea cărbunelui (Bergius) și în versiunea modificată, în strat fluidizat, a procesului de bază Fischer-Tropsch, utilizat în trecut pe scară largă pentru conversia cărbunelui în hidrocarburi și în combinațiuni oxigenate. Este probabil că variante ale acestor procese vor constitui expresii avansate ale integrării energie-chimie.

Este greu de precizat impactul pe care îl va avea asupra profilului centralelor chimice și petrochimice dezvoltarea altor surse neclasice de energie, cum ar fi energia nucleară, energia solară, energia geotermică, energia eoliană, pilele de combustie etc.

S-au elaborat însă numeroase studii și speculații asupra acestor posibilități.

Este de așteptat ca dezvoltarea centralelor termonucleare sau nuclearoelectrice să justifice construirea de complexe industriale în care aspectele energetice (energia electrică, termică și combustibili) să se conjuge avantajos cu aspectele chimice. Întrucît instalațiile termonucleare existente și în curs de construcție prezintă o mare varietate de tipuri, încă în faza de experimentare industrială, factorii de care depinde economicitatea, precum și avantajele lor relative pentru integrarea energie-chimie au un caracter pronunțat aleatoriu. Ei vor depinde de un număr de variabile, cum sînt: caracterul reacției, combustibilul nuclear utilizat (uraniu natural sau îmbunătățit în U_{235}, toriu etc.), reproductibilitatea reactanților („breeder reactor"), tipul moderatorului și al agentului de răcire, temperatura de ieșire a acestuia etc.

Orientativ, se poate considera că investiția specifică aferentă construirii unei centrale termoelectrice de 1000 MW bazate pe ardere de cărbune este de 100 $/kW instalat, iar aceea care revine unei centrale nuclearoelectrice convenționale, de aceeași putere, este de 130—150$/kW instalat [3].

O variantă de perspectivă mai apropiată, care ar justifica integrarea energie-chimie, o oferă posibilitatea de a obține, la temperaturi ridicate, agenții de răcire gazoși (He) ai reactorilor nucleari.

Dacă, așa cum indică unele lucrări mai noi, s-ar putea realiza temperaturi de ieșire ale gazului peste 1 000°C [11], „căldura nucleară" s-ar putea utiliza pentru numeroase reacții endotermice de importanță capitală pentru fabricarea combustibililor și pentru industria chimică. Se menționează, între acestea: gazeificarea lignitului (sub 900°C), a cărbunelui bituminos (peste 900°C), producerea de hidrogen prin cracarea cu abur a hidrocarburilor sau direct prin disocierea termocatalitică a apei etc. Se prevede ca, prin cercetările în curs, să se realizeze catalizatori care să permită o reducere sensibilă a temperaturii la care au loc aceste procese și, în acest caz, este probabil că se va repune problema obținerii produselor petroliere și a unei serii întregi de combinații oxigenate (alcooli, cetone, acizi etc.) din cărbuni prin procese de tipul Fischer-Tropsch îmbunătățite.

Energia termică generată prin răcirea reactoarelor nucleare ar putea fi utilizată ca sursă de energie la nivelele de temperatură mai scăzute (500—800°C), la care se efectuează numeroase procese curente, ca distilarea țițeiului, fracționări de gaze, reformare catalitică, desulfurări (hidrofinări), hidrocracarea, procese chimice și petrochimice.

Posibilitatea de a utiliza reacțiile de fuziune a deuteriului și a tritiului, care ar produce cantități aproape

nelimitate de energie din apele mărilor, nu a fost studiată încă suficient, pentru a putea întrevede aplicarea lor efectivă mai înainte de a se intra în faza critică a penuriei de combustibili fosili (2000).

În cele ce urmează, se vor schița aspecte ale utilizării energiei solare și geotermice ca posibilități mai apropiate de a contribui la atenuarea crizei de energie și, de asemenea, unele implicații în legătură cu intervenția hidrogenului și a metanolului în reacția energie-chimie.

În cadrul congresului internațional asupra energiei solare, ținut la Paris în iulie 1973 sub egida UNESCO, s-au prezentat circa 350 de comunicări din care s-a desprins un optimism viguros asupra contribuției potențiale a radiațiilor solare la rezolvarea problemei energetice a omenirii.

În lucrările cele mai avansate, se studiază absorbția și conversia acestei energii, prin intermediul aburului sau conversia ei directă în energie electrică, cu ajutorul pilelor.

În primul caz, se utilizează panouri plane sau oglinzi parabolice, prin care se dirijează sau se concentrează radiațiile, asupra unor tuburi prin interiorul cărora circulă agentul de transmisie a căldurii la apa din cazanul generator. Prin dispozitivul prevăzut cu oglinzi parabolice, se obțin temperaturi între 350—550°C, iar cu panourile plane, între 250 și 350°C. În ambele cazuri, tuburile sînt acoperite cu materiale posedînd o mare eficacitate de absorbție a radiațiilor infraroșii. Colectoarele plane, deși absorb energia la un nivel de temperatură inferior, putînd fi utilizate și pentru radiații difuze, prezintă, în general, o economicitate mai ridicată, realizîndu-se randamente de aproape 50%. În climate moderate, energia produsă este de ordinul a 20—25W/m^2.

Pentru conversia directă a radiațiilor în energie electrică, s-a utilizat o mare diversitate de pile, între care cele cu sulfură de cadmiu și sulfură de cupru dau randamente de circa 6%.

Suprafețele mari ocupate de panourile de absorbție fac ca cercetările să fie dirijate în prezent, în deosebi, spre furnizarea energiei necesare clădirilor.

Energia geotermică primară se obține, în prezent, în cîteva țări, în instalații experimentale, sub formă de apă caldă sau direct ca abur.

Apa caldă este extrasă din puțuri, la circa 250°C, este evaporată adiabatic, aburul este purificat și destins în turbine, iar apa reziduală caldă, rămasă, este utilizată ca sursă de căldură. Din cauza volumelor mari de apă de recirculat, randamentul termic al procesului este sub 30%. Problema cea mai importantă de dezvoltare o ridică corosivitatea intensă a saramurii fierbinți.

Producerea directă de aburi se realizează trecînd apa peste roci fierbinți, care se găsesc sub vulcani inactivi. De la adîncimi de 5000 m, se obțin temperaturi de circa 300°C. Aburul geometric s-ar putea produce la un cost cu circa 50% superior celui generat într-o centrală termoelectrică bazată pe arderea cărbunilor [8].

Deși există în exploatare cîteva instalații care produc industrial energie din surse geotermice, lucrările, în general, se găsesc încă într-o etapă de prospectare și este greu să se estimeze în ce măsură această cale va contribui la soluționarea problemei energiei pe scară mare.

Un combustibil ideal din punct de vedere al poluării îl constituie hidrogenul, deoarece, prin ardere, produce numai apă. El poate fi utilizat în industrie, casnic și pentru acționarea vehiculelor, fără să ceară modificări radicale ale tipurilor de arzătoare în uz.

Procesele curente de obținere a hidrogenului din cărbune și din hidrocarburi vor fi, probabil, substituite, ca rezultat al diminuării rezervelor acestora, prin procese de producere a hidrogenului din apă, pe cale electrolitică și prin reacții termocatalitice în ciclu închis. Unii cercetători consideră ca posibil de realizat, în viitor, disocierea termică a apei la 3 000°C prin utilizarea energiei nucleare și a radiațiilor nucleare sau prin bombardarea apei cu produși de fisiune [1].

În instalațiile electrolitice prezente se obțin randamente energetice de 57%, iar, în viitor, se crede că acestea vor putea fi majorate la 75% și mai mult [9], ceea ce ar reveni la 44 kWh/kg hidrogen. Arderea acestui hidrogen în pile de combustie ar duce la producția de energie electrică cu randamente totale de ciclu superioare lui 50%.

Reacțiile hidrogenului în ciclu închis nu au fost studiate pînă în prezent decît la scară de laborator. În tabela 1 se dau trei din variantele cercetate [13].

Industrializarea reacțiilor de acest tip întîmpină dificultăți serioase ridicate de probleme de coroziune, de rațiuni cinetice și de realizarea unor aparate de schimb de căldură, de eficiență ridicată.

Transportul hidrogenului la distanță, în fază gazoasă, la presiuni de 100—150 atm, nu pune probleme tehnice și de securitate mult diferite de acelea care intervin în utilizarea gazelor naturale. Costul de transport, raportat la unitatea de energie, este de circa 2,5 ori mai ridicat decît al metanului și este inferior celui de transport a energiei electrice [10,5]. Transportul hidrogenului în fază lichidă s-ar putea combina avantajos cu acela al energiei electrice, ținîndu-se seama de faptul că la temperaturi foarte scăzute rezistența electrică a aluminiului se reduce la circa 1%.

Industrial, hidrogenul poate fi depozitat sub formă de gaz sau lichid. O posibilitate de stocare compactă (pentru combustibil auto) o oferă hidrurile unor metale (vanadiu, iridiu etc.) sau unii compuși intermetalici (Ti—Fe, La—Ni). Astfel, $LaNi_5$ adsoarbe la 25°C și 3 atm un volum de hidrogen lichid superior propriului său volum în stare de pulbere.

Un caz particular în contextul energie-chimie l-ar putea prezenta metanolul, sintetizat din cărbune sau pe cale electrolitică. Fiind lichid, are un cost de transport și depozitare scăzut; poate fi utilizat convenabil și ca combustibil industrial și în motoare auto. Pentru acest din urmă scop, metanolul prezintă avantajul unei cifre octanice ridicate (> 100); motorul are, însă, o pornire mai greoaie și un consum specific de combustibil mai ridicat.

Combinarea centralelor nucleare (nuplexuri) cu producerea de hidrogen și cu prelucrarea cărbunilor și a șisturilor poate da naștere la variate speculații asupra extinderii aproape nelimitate a relației energie-chimie. Astfel, hidrogenul prin sinteza amoniacului ar duce la întreaga gamă de produse azotoase pentru

Tabela 1

Materii prime	REACȚII	Temperatura de lucru, °C	Randament termic, %	
			obținut	Carnot
Fe	$3FeCl_2 + 4H_2O = Fe_3O_4 + 6HCl + H_2$	450—750	41	58
Cl	$Fe_3O_4 + 8HCl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$	100—110		
Mg	$2FeCl_3 = 2FeCl_2 + Cl_2$	300		
	$Cl_2 + Mg(OH)_2 = MgCl_2 + H_2O + 1/2\ O_2$	60—90		
	$MgCl_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl$	350		
Cu	$2Cu + 2HCl = 2CuCl + H_2$	100	53	63
Cl	$4CuCl = 2CuCl_2 + 2Cu$	30—100		
	$2CuCl_2 = 2CuCl + Cl_2$	500—600		
Mg	$Cl_2 + Mg(OH)_2 = MgCl_2 + H_2O + 1/2\ O_2$	60—90		
	$MgCl_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl$	350		
J	$3J_2 + 6LiOH = 5LiJ + LiJO_3 + 3H_2O$	100—190	64	83
Li	$LiJO_3 + KJ = KJO_3 + LiJ$	0		
K	$KJO_3 = KJ + J\ 1/2O_2$	650		
	$6LiJ + 6H_2O = 6LiOH + 6HJ$	450—600		
Ni	$6HJ + 3Ni = 3NiJ_2 + 3H_2$	150		
	$3NiJ_2 = 3Ni + 3J_2$	700		

îngrășăminte, sulful, recuperat din petrol și din cărbune, ar putea fi utilizat pentru industria derivaților acidului sulfuric; mineralele, asociate cu producția șisturilor, ar putea constitui materii prime pentru fabricarea unei întregi serii de elemente metalice și de combinații anorganice. Hidrogenul constituie un reducător ideal pentru oxizii acestor metale. Între numeroasele probleme de rezolvat, trebuie considerată și aceea de utilizare rațională a oxigenului, asociat cu producția de hidrogen în procesele de electroliză și de conversii termocatalitice în circuit închis.

În perspectivă mai îndepărtată, există unele indicații, și anume că sursele neclasice de energie, ca energia nucleară, solară și geotermică, vor putea fi puse în valoare pentru a acoperi, în mare parte, nevoile energetice ale omenirii. Vor fi necesare, însă, eforturi gigantice de cercetare și dezvoltare pentru a pune în valoare aceste resurse, în următorii 20—40 de ani.

Un aspect care condiționează în mod hotărîtor căile viitoare de producție de energie este asigurarea continuității ecologice.

Trebuie făcută observația că nici una dintre sursele de energie de mai sus nu oferă materii prime pentru industria chimică organică, care, revenind la o definiție clasică, este chimia carbonului. Pînă cînd nu se vor găsi căi pentru a fabrica materiale plastice și fibre textile din alte elemente mai abundente, conservarea prin utilizarea rațională a combustibililor fosili, îndeosebi a petrolului și a gazelor naturale, rămîne o problemă tehnică și economică de prioritate capitală. Altfel, în viitorul îndepărtat probabil se va pune problema de a recupera cărbunele din gazele de ardere, din depozitele de carbonat de calciu sau chiar din atmosferă.

Bibliografie

1. Chopey, N. P., Chem. Eng., **25**, 12, 1972, p. 24—26
2. Clair, D. R., Hydroc. Proc., mai 1973, p. 139
3. Dănilă, N., Centrale nucleare moderne electrice, Ed. Academiei R.S.R. 1973
4. Klingman, G. E. și Schaaf, R. P., Hydroc. Proc., apr. 1972, p. 97—101.
5. O'Donnell, J. P., Oil and Gas Journ., 7 nr. 1, 1974, p. 37.
6. Spragins, F. K., 8th World Petr. Congr. 1971, P.D. — 10—4.
7. Wasp, E. J. și Thompson, T. L., Oil and Gas Journ., **24**, nr. 12, 1973, p. 44—49.
8. Weismantel, G., Chem. Eng., **5**, nr 3, 1973, p. 40—43.
9. * * * Chem. Econ. & Eng. Review, apr. 1973, p. 18—21.
10. * * * Chem & Eng. News, **26** nr 6., 1972, p. 14—16.
11. * * * Chem. Eng, **16** apr., 1973, p. 60B, 60D.
12. * * * Chem & Eng. News, **16**, nr 4. 1973, p. 62.
13. * * * Chem & Eng. News, **3**, nr 9, 1973, p. 32—33.
14. * * * Hydroc. Proc., apr., 1973, p. 122—125.

M. Renert*, M. Caragea**

O PROBLEMĂ DE DIAGNOSTIC TEHNIC

I

La unele dintre calcinatoarele cu tambur rotativ ale uzinelor de sodă, s-au produs fisurări ale tamburelor, după un număr relativ redus de ore de funcționare. După cum se știe, tamburul calcinatoarelor de acest tip este în contact direct cu gazele de ardere (fig. 1). El lucrează ca o grindă liber rezemată prin

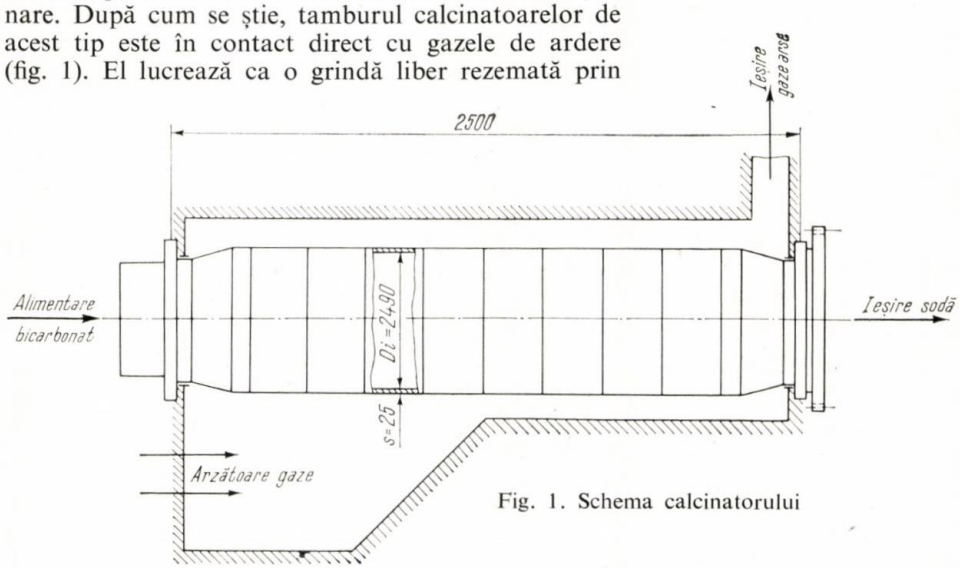


Fig. 1. Schema calcinatorului

intermediul bandajelor, pe cele două grupuri de rezemare cu role, deci, este solicitat, în principal, la încovoiere rotativă, datorită greutății proprii, sarcinilor utile și celor transmise de bandaje și de coroana dințată.

Virolele ce constituie tamburul sînt îmbinate prin cordoane inelare de sudură cap la cap (în X). Fisurile apar în proporție de aproximativ 90% la interfața dintre cordon și virolă (A în fig. 2); în proporție de aproximativ 10% ele străbat cordonul (B în fig. 2). Fisurile apar în *zona de mijloc* a tamburului, care este și zona momentelor încovoietoare maxime; ele se dezvoltă de la exterior spre interior, așa cum s-a constatat.

Diametrul interior al porțiunii cilindrice a tamburului este $D_i = 2490$ mm; grosimea peretelui s = = 25 mm, materialul corespunzînd mărcii K2 — STAS 2883—70.

În tabelele 1 și 2 sînt indicate compoziția oțelului 15 K după GOST, respectiv caracteristicile mecanice la 500°C ale acestui material, care poate fi considerat echivalentul oțelului K2.

Calcinatorul este exploatat în medie la un debit de 150 t/24 h, cu fluctuații în plus sau în minus, corespunzînd unor fluctuații ale regimului de încălzire. Turația de regim este de 4 rot/min.

II

Faptul că în exploatare se urmărește *dilatația termică longitudinală* a întregului tambur permite aprecierea *temperaturii medii* a peretelui acestuia:

$$t_{med} = 20 + \Delta t_{med} = 20 + \frac{\Delta L}{L \cdot \alpha} °C,$$

unde $L \approx 25$ m este lungimea luată în considerație în calcul, $\alpha = 13{,}7 \times 10^{-6}$ grd^{-1}—coeficientul de dilatație termică liniară pentru intervalul 20—500°C, iar $\Delta L = 0{,}16$ m — lungirea termică măsurată la debitul de $\Pi = (150/24) = 6{,}25$ t/h de sodă calcinată. Rezultă $\Delta t_{med} = 468$ grd, astfel încît temperatura medie a peretelui metalic atinge valoarea:

$$t_{med} = 20 + 468 = 488°C. \qquad (1)$$

Aprecierea variației temperaturii în direcție radială (pe grosimea peretelui) se face pornind de la fluxul caloric ce îl străbate, considerînd că acest perete

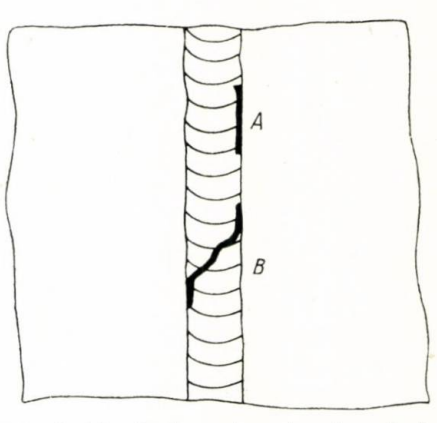


Fig. 2. Fisuri ale cordoanelor de sudură

* Institutul politehnic-București.
** Centrala industrială de produse anorganice Rîmnicu-Vîlcea.

cilindric este uniform încărcat, din punct de vedere termic, pe toată lungimea $L = 25$ m, considerată.

Tabela 1

Material	%		
	C	Mn	Si
OL K2—STAS2883-70	0,13	0,60	0,21
15 K—GOST	0,12. . .0,20	0,65	0,15 . . .0,30

Tabela 2

Mărimea, simbolul	U.M.	Valoare*
Rezist. de rupere $\sigma_r^{500°}$	daN/mm²	25,5
Limita de curgere $\sigma_c^{500°}$	daN/mm²	16
Gîtuirea la rupere $\psi^{500°}$	%	60
Modul de elast. $E^{500°}$	daN/mm²	$1,5 \times 10^4$

* Pentru materialul 15 K [1].

Necesarul de căldură pentru calcinare este indicat de literatură [2, 3] cu valori între $Q_{sp} = 2,30 \times 10^6$ și $3,07 \times 10^6$ J/t unde valoarea mai mare cuprinde și corecții ce țin seamă de temperatura de evacuare a sodei calcinate, de umiditatea bicarbonatului și de temperatura la coș a gazelor de ardere. Diferența de temperatură pe grosimea peretelui este:

$$\Delta t_{rad} = Q \frac{\ln \beta}{\lambda \cdot 2\pi L} = \Pi Q_{sp} \frac{\ln \beta}{\lambda \cdot 2\pi L},$$

unde $\beta = (D_e/D_i)$, D_e fiind diametrul exterior al tamburului și $\lambda = 125,6$ J/m.h. grd coeficientul de conducție al oțelului-carbon. Deoarece aici valoarea β este foarte apropiată de 1:

$$\ln \beta \approx 2 \frac{\beta - 1}{\beta + 1} = \frac{s}{R_{med}},$$

unde $R_{med} = \frac{D_i + s}{2}$ 1257,5 mm este raza medie a tamburului. Rezultă:

— pentru $Q_{sp} = 2,30 \times 10^6$ J/t, $\Delta t_{rad} = 14,5$ grd;
— pentru $Q_{sp} = 3,07 \times 10^6$ J/t, $\Delta t_{rad} = 19,4$ grd. (2)

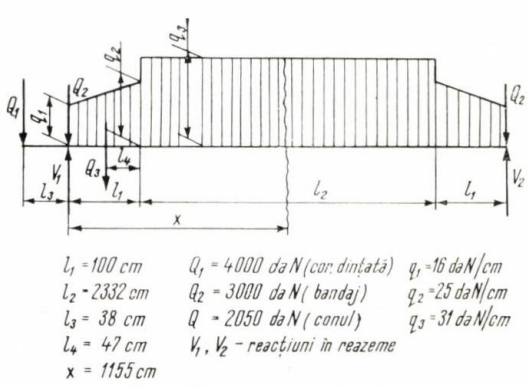


Fig. 3. Încărcarea tamburului

Admițînd că pe grosimea peretelui temperatura variază rectiliniar, se obține, pentru cazul cel mai defavorabil ($\Delta t_{rad} \approx 20$ [grd]):

$$\left.\begin{aligned} t_{ext} &= t_{max} = 488 + 10 = 498°C; \\ t_{int} &= t_{min} = 488 - 10 = 478°C, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

unde s-a utilizat rezultatul (1).

Pentru materialul de construcție al tamburului (tabela 1), la acest nivel de temperatură, se instaurează fluajul, deși cu viteză redusă. Este însă important de remarcat că, la instaurarea fluajului, deci la atingerea temperaturii de ordinul a 500°C în perete, eforturile unitare din temperatură *relaxează* [4, p. 337; 5, p. 130].

În ceea ce privește fluajul în corpul cilindric, supus încovoierii rotative, este de observat că, în acea parte a ciclului în care într-o zonă dată eforturile unitare sînt de întindere, are loc o anumită lungire cu caracter remanent. În partea ciclului în care în aceeași zonă eforturile unitare sînt de compresiune, această lungire remanentă poate ajunge la zero. Nu trebuie uitat că eforturile unitare extreme acționează timp relativ scurt în cuprinsul fiecărui ciclu. În aceste condiții, trebuie calculat, pentru regimul de durată, cu eforturile unitare din încovoiere, așa cum ele se determină mai departe. Aici, se va calcula nivelul eforturilor unitare din temperatură care, împreună cu eforturile unitare din încovoiere dau, cel puțin pentru perioadele de pornire și de oprire, solicitarea maximă a materialului tamburului.

În cazul de față, al cilindrului cu perete subțire [4, p. 324], eforturile unitare din temperatură sînt:
— la suprafața exterioară (compresie):

$$\sigma_{0e}^t = \sigma_{ze}^t = -m \mid \Delta t_{rad} \mid,$$

iar la cea interioară (întindere):

$$\sigma_{0i}^t = \sigma_{zi}^t = +m \mid \Delta t_{rad} \mid.$$

În relațiile ce preced, indicele θ se referă la direcția inelară, iar indicele z la cea axială; indicele e la suprafața exterioară și indicele i la cea interioară. Indicele superior t arată că este vorba despre eforturi unitare din temperatură. Eforturile unitare radiale din temperatură sînt nule la suprafețele interioară și exterioară, iar în rest sînt neglijabile. Pentru oțeluri nealiate, cu conținut redus de carbon, $m = 16$.

Cu $\Delta t_{rad} \approx 20$ grd, conform celei de-a doua dintre relațiile (2), urmează pentru valorile extreme ale eforturilor unitare din temperatură:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{0e}^t &= \sigma_{ze}^t = -320 \text{ daN/cm}^2; \\ \sigma_{0i}^t &= \sigma_{zi}^t = +320 \text{ daN/cm}^2. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

III

Sarcinile care încarcă tamburul sînt cele înscrise în schema din figura 3*. Ele determină un moment încovoietor maxim de:

$$M_{max} = 24,4 \times 10^6 \text{ daN} \cdot \text{cm} \quad (5)$$

* S-a neglijat sarcina transversală din angrenarea coroanei dințate cu pinionul. De altfel, ea acționează în alt plan.

la cota $x = 1155$ cm. Modulul de rezistență al secțiunii, calculat cu relația:

$$W = \frac{\pi}{32} D_{ext}^3 \left[1 - \left(\frac{D_{int}}{D_{ext}}\right)^4\right]$$

are valoarea:

$$W = 12{,}85 \times 10^4 \text{ cm}^3, \tag{6}$$

astfel încît eforturile unitare din încovoiere, calculate cu valorile date de relațiile (5) și (6), sînt:

$$\sigma_{max} = \pm 190 \text{ daN/cm}^2 \tag{7}$$

Se menționează că, dacă s-ar lua în considerație redistribuirea eforturile unitare din încovoiere, datorită fluajului, modulul de rezistență W ar avea o valoare cu 13% mai mare, respectiv eforturile unitare ar fi cu 12% mai mici [6, p. 290].

Ținînd seamă de nivelurile extreme ale eforturilor unitare din încovoiere, date de relația (7) și de cele din temperatură (4), încărcarea fibrei exterioare a tamburului variază între:

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{max} &= +190 - 320 = -130 \text{ daN/cm}^2 \text{ și} \\ \sigma_{min} &= -190 - 320 = -510 \text{ daN/cm}^2 \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

în cazul cel mai nefavorabil, cînd se iau în considerație și eforturile unitare din temperatură. Valorile ce rezultă din relațiile (8) nu sînt periculoase. Ele se referă la eforturi unitare de compresiune, simțitor mai favorabile din punct de vedere al rezistenței la oboseală decît eforturile unitare de întindere.

IV

Din punct de vedere al rezistenței la oboseală, contează *diferența dintre valorile extreme ale deformațiilor* în timpul unui ciclu de sarcină:

$$\Delta\varepsilon_{max} = \frac{\Delta\sigma}{E^t} \tag{9}$$

unde, cu utilizarea valorilor (8);

$$\Delta\sigma = -130 - (-510) = +380 \text{ daN/cm}^2 \tag{10}$$

sau, dacă se consideră că eforturile unitare din temperatură nu au efect asupra comportării de durată:

$$\Delta\sigma = +190 - (-190) = +380 \text{ daN/cm}^2, \tag{11}$$

adică valoarea din relația (10), așa cum era de așteptat. Valoarea modulului de elasticitate E^t, la $t_{med} = 488 \approx$ $\approx 500°C$ este dată în tabela 2. Rezultă, cu utilizarea relației (9):

$$\Delta\varepsilon_{max} = 2{,}54 \times 10^{-4}. \tag{12}$$

În cazul de față, al unui corp cilindric lucrînd la oboseală practic fără presiune interioară, trebuie utilizată relația stabilită empiric de Manson [7], potrivit căreia:

$$(\Delta\varepsilon_{max})_{calc} = 3{,}5 \frac{\sigma_r^t}{E^t} \cdot N^{-0{,}12} + \left(\ln \frac{100}{100 - \psi_t}\right)^{0{,}6} \cdot N^{-0{,}6}. \tag{13}$$

$(\Delta\varepsilon_{max})_{calc}$ reprezintă *media* valorilor determinate experimental. *Limita inferioară* a acestor valori este:

$$(\Delta\varepsilon_{max})_{inf} = \frac{1}{5} (\Delta\varepsilon_{max})_{calc}. \tag{14}$$

În relația (10), N este numărul de cicluri și ψ^t gîtuirea la rupere, la temperatura considerată.

Condiția de supraviețuire este:

$$\Delta\varepsilon_{max} < \frac{1}{5} (\Delta\varepsilon_{max})_{calc},$$

unde primul termen al inegalității este dat de relația (12), iar cel de-al doilea de relația (14).

Pentru 3000 ore de funcționare la 4 rot/min, N = $= 720\,000$ cicluri de sarcină. Pentru această valoare și $E^t = 1{,}5 \times 10^6$ daN/cm² $\sigma_r^t = 25{,}5$ daN/cm², $\psi^t =$ $= 60\%$ (tab. 2), se obține :

$$\frac{1}{5} (\Delta\varepsilon_{max})_{calc} = \frac{1}{5} \times 14{,}720 \times 10^{-4} = 2{,}944 \times 10^{-4}. \tag{15}$$

Se constată, prin comparare cu relația (12), că în condițiile luate în considerare, tamburul funcționează foarte aproape de nivelul de deformații la care se pot manifesta ruperi datorate oboselii.

Dacă se ține seamă de faptul că punctul slab, așa cum se constată, îl constituie cordonul de sudură, ale cărui caracteristici mecanice au, fără îndoială, valori mai mici decît cele ale materialului de bază, că pot exista imperfecțiuni ale formei circulare ale tamburului care măresc, local, eforturile unitare și că pot exista fluctuații ale temperaturii (creșteri) cu efect nefavorabil, se poate conchide că *fisurarea se datorește oboselii din încovoiere, la temperatură ridicată.* Relația (13) arată că diferența maximă admisibilă dintre deformații depinde hotărîtor de rezistența de rupere la temperatura de regim. În consecință, dacă se menține tipul calcinatorului (încălzire cu gaze de ardere) și regimul de lucru actualmente practicat, apare necesar să se ia în considerație utilizarea pentru tambur a unui oțel care, la 500°C, să asigure încă valori:

$$\sigma_r^t \approx 35 \text{ daN/mm}^2.$$

Bibliografie

1. Liberman, Ia. și M. Peishis. Spravocinik po svoistvam stalei primeniaemîh v kotloturbostroenii, Leningrad, Mașghiz, 1958,
2. Cernov, F. Proizvodstvo kalținirovannoi sodî, Moscova, GHM, 1956.
3. Peteu, I. și Dumitriu, N. Tehnologia sodei. București, Ed. tehnică, 1960.
4. Renert, M. Calculul și construcția utilajului chimic, I, București, Ed. didactică și pedagogică, 1971.
5. *** Procinosti, ustoicivosti, kolebaniia (red. I. Birgher și Ia. Panovko), I, Moscova, Izd. Mașinostroenie, 1968.
6. *** Spravocinik mașinostroitelia, III, Moscova, Mașghiz, 1962.
7. Ruiz, C. Design of pressure vessels against fatigue. The Eng. 224 (1967), nr. 5818, p. 116—117. V. și Konstruktion, **20**, nr. 8, 1968, p. 333—334

Oct. Floarea, Mihaela Mihai, Gheorghiţa I. Jinescu*

Consideraţii privind transferul de masă în lichide pseudoplastice

Dezvoltarea deosebit de dinamică a industriei chimice, apariţia unor noi procedee şi tehnologii de fabricare implică cuprinderea în aria cercetărilor a unor aspecte legate de anumite particularităţi ale noilor produse — finale sau intermediare — cu care se operează. Ponderea mereu crescîndă a lichidelor a căror viscozitate efectivă este funcţie de gradientul de viteză al forţei deformante — aşa-numitele lichide nenewtoniene — în unele ramuri (unele noi — materiale plastice) ale industriei chimice a dus la apariţia unui mare număr de lucrări [1—32] privind legătura dintre comportarea reologică a acestora şi intensitatea unor operaţii sau procese chimice.

Comportarea reologică a lichidelor nenewtoniene este descrisă cu ajutorul unor modele, dintre care cele mai importante sînt prezentate în tabela 1 [24].

Majoritatea lucrărilor folosesc, pentru cercetarea teoretică şi experimentală, modelul Ostwald de Waele, cunoscut şi sub numele de „legea puterii".

Datorită faptului că în cercetarea experimentală a lichidelor nenewtoniene apar dificultăţi legate de inconstanţa anumitor caracteristici, chiar în timpul experienţei, studiul transferului de masă este puţin abordat. În ultimul timp, se constată o dezvoltare accentuată mai ales a cercetărilor teoretice. Pînă în prezent, studiile au fost orientate cu precădere către rezolvarea unor probleme privind comportarea la curgere a acestor fluide. Rosehart şi colab. [1] observă că, la curgerea fluidelor pseudoplastice prin conducte, pierderea de presiune este mai mică decît în cazul fluidelor newtoniene. Concluzii asemănătoare se desprind şi din alte lucrări [2—7].

Un alt grup de investigaţii se referă la comportarea hidrodinamică a unităţilor individuale de volum (bule, picături, sfere) în lichide nenewtoniene. Studiind frecarea dintre o bulă de gaz şi un fluid pseudoplastic Hirose şi Moo-Young [8] au demonstrat că frecarea este funcţie de indicele de curgere n, şi anume, scade cu creşterea concentraţiei lichidului pseudoplastic ($n < 1$) şi creşte cu creşterea concentraţiei lichidelor dilatante ($n > 1$). La aceleaşi rezultate ajung şi Nakamo şi Tien [9].

Tabela 1

MODELE PENTRU COMPORTAREA REOLOGICĂ A LICHIDELOR NENEWTONIENE

Nr. crt.	Modelul	Forma	Cîteva aplicaţii
1	Legea puterii sau Ostwald de Waele	$\tau_{yx} = K\left(\frac{dw_x}{dy}\right)^n$	Curgere în diferite conducte în jurul sferelor, amestecare, transfer de masă
2	Ellis	$\tau_{yx} = \frac{1}{A + B\tau_{yx}^{\alpha-1}}\left(\frac{dw_x}{dy}\right)$	Curgere în jurul sferelor, în tuburi, transfer de căldură
3	De Haven	$\tau_{yx} = \frac{\eta_0}{1 + c\tau_{yx}^n}\left(\frac{dw_x}{dy}\right)$	Proiectarea extruderelor şi a supapelor
4	Prandl-Eyring	$\tau_{yx} = A \sin h^{-1}\left[\frac{1}{B}\left(\frac{dw_x}{dy}\right)\right]$	Amestecare, curgere în tuburi, transfer termic
5	Powell-Eyring	$\tau_{yx} = C\left(\frac{dw_x}{dy}\right) + \frac{1}{B}\sin h^{-1}\left[\frac{1}{A}\left(\frac{dw_x}{dy}\right)\right]$	Curgere în tuburi, transfer termic
6	Reiner-Phillipoff	$\tau_{yx} = \left[\eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{(1 + \tau_{yx}/A)^2}\right]\left(\frac{dw_x}{dy}\right)$	Tratarea curbei de filtrare
7	Sutlerby	$\frac{\eta_a}{\eta_v} = \frac{\sin h^{-1} A\,(dw_x/dy)}{A\cdot(dw_x/dy)}$	Caracterizarea fluidelor tixotropice
8	Bingham plastic	$\tau_{yx} - \tau_y = \eta_p\left(\frac{dw_x}{dy}\right)$	Curgerea prin conducte, amestecare, operaţii de transfer
9	Sisko	$\tau_{yx} = A\left(\frac{dw_x}{dy}\right) + B\frac{dw_x}{dy}^n$	Curgere în jurul sferelor, în tuburi.

* Institutul politehnic-Bucureşti.

Cercetările mai recente abordează simultan atît problemele de hidrodinamică, cît și cele de transfer [10—19].

În cazul transferului de masă de la bule de gaz la lichide pseudoplastice A s t a r i t a și colaboratorii [10] obțin, pentru coeficientul de difuziune, valori de același ordin de mărime ca în fluide newtoniene (apa); mai mult, apare o ușoară creștere a acestora cu mărirea concentrației soluției pseudoplastice. Se constată, de asemenea, cantitativ, o dependență slabă și de efortul unitar tangențial.

În alt grup de lucrări, în care transferul de masă este urmărit la interfața solid-lichide pseudoplastice, Astarita obține aceleași rezultate [11, 12].

W a s a n și colaboratorii [13], G r e i f și colaboratorii [14], O s t m e r și M e t z n e r [15], folosind tehnici diferite de măsurare a difuzivității în transferul de masă în fluide pseudoplastice, ajung la rezultate contrare, indicînd micșorarea valorilor coeficienților de difuziune cu creșterea concentrației soluției.

Această contradicție poate fi aparentă, în funcție de domeniul de concentrație a soluției pseudoplastice, folosită în cercetarea experimentală. Astfel P e r e z și S a n d a l l [16], investigînd un domeniu mai larg de variație a concentrației soluției pseudoplastice, observă că difuzivitatea crește cu mărirea concentrației soluției, pentru valori mici ale concentrației și scade cu creșterea concentrației soluției, pentru valori mari ale concentrației soluției.

Această creștere a coeficienților de difuziune cu concentrația apare surprinzătoare, în comparație cu scăderea difuzivității în funcție de mărirea concentrației soluției, în lichidele newtoniene.

Un rezultat calitativ interesant este și creșterea coeficienților de difuziune în lichide pseudoplastice cu mărirea debitului soluției [13].

Încercările de evaluare cantitativă a transferului de masă în lichide pseudoplastice sînt reprezentate în majoritatea cazurilor de relații criteriale. Astfel H i r o s e și M o o - Y o u n g [8] în cazul transferului de masă de la o bulă de gaz la un lichid nenewtonian, care respectă modelul O s t w a l d de W a e l e, recomandă expresia:

$$\mathrm{Sh} = 0{,}65 \left\{1 - \frac{4n\,(n-1)}{2n+1}\right\}^{1/2} \mathrm{Pe}_d^{\,1/2} \tag{1}$$

Această ecuație a fost obținută prin înlocuirea vitezei din expresia criteriului S h e r w o o d pentru fluide newtoniene:

$$\mathrm{Sh} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[\int_0^{\pi} -\left(\frac{v_\theta}{u_\infty}\right) \sin^2\theta d\theta\right]^{1/2} \mathrm{Pe}_d^{\,1/2} \tag{2}$$

cu viteza tangențială a fluidului nenewtonian la suprafața bulei:

$$\frac{v_\theta}{u_\infty} = -\frac{1}{2}\left[1 - \frac{4n\,(n-1)}{2n+1}\right]^{1/2} \tag{3}$$

Din ecuația (1), autorii separă un factor de corecție:

$$Y_M = \left[1 - \frac{4n\,(n-1)}{2n+1}\right]^{1/2} \tag{4}$$

care se aplică relațiilor deduse pentru fluide newtoniene; dependența acestui factor de indicele de curgere n este prezentată grafic în figura 1 [8]. Se observă că, pentru fluide pseudoplastice, coeficienții de transfer de masă cresc cu scăderea valorii lui n, $Y_M > 1$, iar pentru fluide dilatante scad cu creșterea valorii lui n, $Y_M < 1$.

W e l l e k și H u a n g [17] completează investigațiile lui Hirose și Moo-Young cu studiul influenței criteriului Pé$_d$ asupra coeficientului de transfer de masă în fluide nenewtoniene, influență prezentată în figura 2 [17]. Se observă că, pentru valori ale criteriului $\mathrm{Pe}_d > 500$, proprietățile reologice ale soluției pseudoplastice influențează sensibil valoarea coeficientului de transfer de masă. Rezultă că intensificarea transferului de masă în medii nenewtoniene se realizează în condiții hidrodinamice noi, determinate de caracteristicile reologice ale mediului.

Cercetările lui H i r o s e și M o o - Y o u n g au fost dezvoltate și de alții [18] pentru transferul de masă însoțit de reacție chimică în lichide nenewtoniene, în regim nestaționar.

Atît considerațiile teoretice, cît și calculele prezentate în literatura de specialitate [18] indică valori mai mari ale coeficienților de transfer de masă în lichide pseudoplastice decît în fluide dilatante.

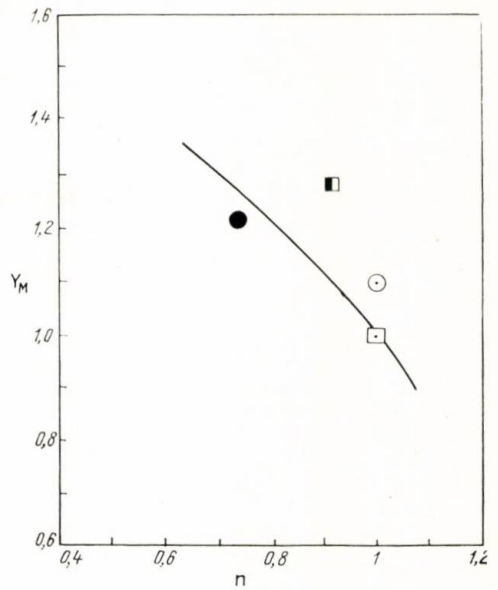


Fig. 1. Dependența factorului de corecție Y_M de indicele de curgere n.

H a r r i s și W i l k i n s o n [19], studiind transferul de masă în medii nenewtoniene limitează aplicarea modelului lui Ostwald de Waele la regimul laminar, completîndu-l, pentru domeniul turbulent, cu modelul empiric al lui B o w e n:

$$D^x \tau_0 = A\bar{u}^w \tag{5}$$

în care viteza medie $\bar{u}$ este definită prin relația:

$$\bar{u} = \frac{u_1}{\frac{x}{w} + 1} \tag{6}$$

Influența comportării reologice nenewtoniene asupra fluxului de substanță transferată este definită de ecuația:

$$\frac{G_A}{\tau_0} = -\frac{\mathfrak{D}}{K} \cdot \frac{C_{AL} - C_{A0}}{\delta_L} \left(\frac{\delta_L}{u_L}\right)^n \tag{7}$$

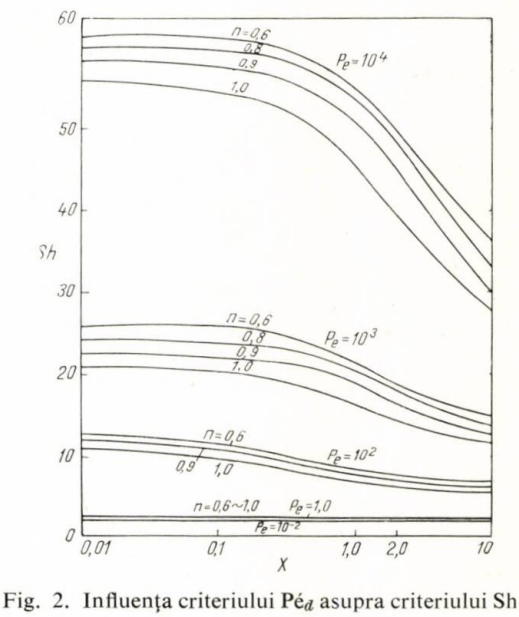
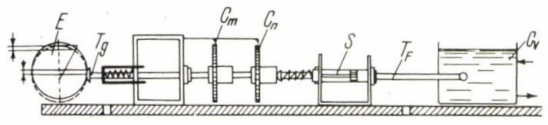


Fig. 2. Influența criteriului Pé$_d$ asupra criteriului Sh.

Fig. 3. Instalaţia experimentală:
E — excentric; Tg — tijă de ghidaj; Cm — compensator gradat pentru măsurarea cursei pistonului; Cn — compensator gradat pentru măsurarea cantităţii de substanţă transferată; S — seringă; T_F — tub de formare; Cv — cuvă.



în care u_L, viteza la limita substratului laminar, este dată de relaţia:

$$u_L = \left(\frac{\tau_0}{K}\right)^{1/n} \delta_L \tag{8}$$

iar grosimea substratului laminar este definită astfel:

$$\delta_L = \left[\frac{K^{w/n}}{A'\tau_0^{(w-n)/n}}\right]^{1/w-n} \tag{9}$$

Această completare a caracterizării comportării reologice a mediilor nenewtoniene cu modelul lui Bowen permite o corelare mai precisă a datelor privind transferul de masă în regim turbulent.

După cum se observă, cercetările teoretice şi experimentale, cuprinse în literatura de specialitate, subliniază particularităţile care apar în definirea cantitativă a fenomenelor de transport în medii nenewtoniene. Interdependenţa dintre caracteristicile reologice şi înseşi condiţiile hidrodinamice în care are loc transferul de masă sau de căldură indică posibilitatea stabilirii unor condiţii de desfăşurare a acestora, în funcţie de sistemele cu care se operează. Este de aşteptat ca în anumite condiţii hidrodinamice, neomogenitatea valorică a caracteristicilor reologice în imediata vecinătate a interfeţei să ducă la o valoare optimă a funcţiei de distribuţie, pe vîrste, a elementelor de suprafaţă, în sensul creşterii frecvenţei de înnoire „s", în conformitate cu teoria lui Danewertz. Lucrarea de faţă, care se încadrează pe linia cercetărilor de intensificare a fenomenelor de transfer, iniţiată în cadrul catedrei de Procedee şi aparate, de către acad. prof. dr. docent Em. Bratu, studiază transferul de masă de la picături individuale în lichide nenewtoniene.

Experimental, s-a cercetat transferul de masă de la picături individuale de anilină la retragerea şi formarea lor în soluţii pseudoplastice de carboximetilceluloză (C.M.C.), soluţii de glicerină de diferite concentraţii şi apă, cu scopul comparării comportării lichidelor nenewtoniene şi newtoniene.

S-a urmărit influenţa condiţiilor hidrodinamice prin variaţia timpului de formare şi retragere al picăturii şi al parametrilor reologici ai fazei continue asupra transferului de masă.

Modul de lucru în instalaţia experimentală descrisă în figura 3 este prezentat şi într-o lucrare anterioară [20]. Instalaţia experimentală permite determinarea cu precizie a cantităţii de substanţă transferată pe un ciclu formare-retragere, în diferite condiţii de operare.

Datele experimentale au fost prelucrate sub formă de coeficienţi momentani de transfer de masă, pe baza următoarelor ipoteze: picăturile sînt sferice şi copiază, la creşterea de la volum zero la un anumit volum, la aceiaşi timpi de formare toate picăturile mai mici decît ele (analog pentru retragere); concentraţia anilinei în cuva de experimentare este neglijabilă, în raport cu concentraţia de echilibru (soluţia din cuvă este împrospătată în mod continuu cu debit mic şi constant) $\Delta C = C^*$.

Pe baza acestor ipoteze, se deduce formula de calcul a coeficienţilor momentani de transfer de masă, pornind de la ecuaţia generală a transferului de masă la momentul t:

$$n_A = \int_0^t k\,(t) s\,(t)\, c^* \mathrm{d}t \tag{10}$$

din care, prin diferenţiere şi rearanjare, rezultă ecuaţia coeficientului momentan de transfer de masă:

$$k\,(t) = \frac{dn_A}{\mathrm{d}t} \frac{1}{s\,(t)} \frac{1}{c^*} \tag{11}$$

Timpul de formare al picăturii a fost determinat de geometria fiecărui excentric:

$$\theta_F = \frac{n_i}{2 \cdot 16} T \tag{12}$$

Valorile coeficienţilor momentani de transfer de masă calculate cu relaţia (11) sînt prezentate în diagramele din figurile 4, 5, 6.

Analiza diagramelor duce la următoarele observaţii: valoarea coeficientului momentan de transfer de masă scade cu creşterea timpului de formare al picăturii atît pentru apă, cît şi pentru soluţii de C.M.C. Se observă, însă, că, pentru soluţii de C.M.C., această dependenţă este

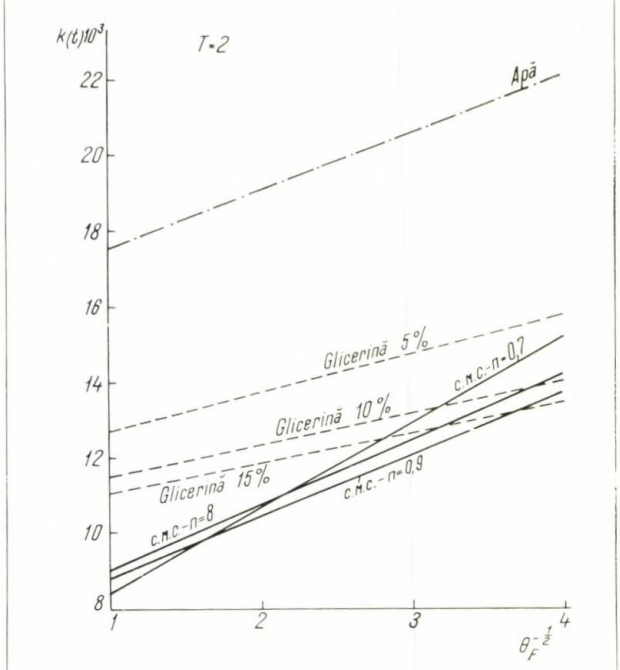


Fig. 4. Dependenţa coeficientului momentan de transfer de masă de timpul de formare a picăturii; $T = 2$.

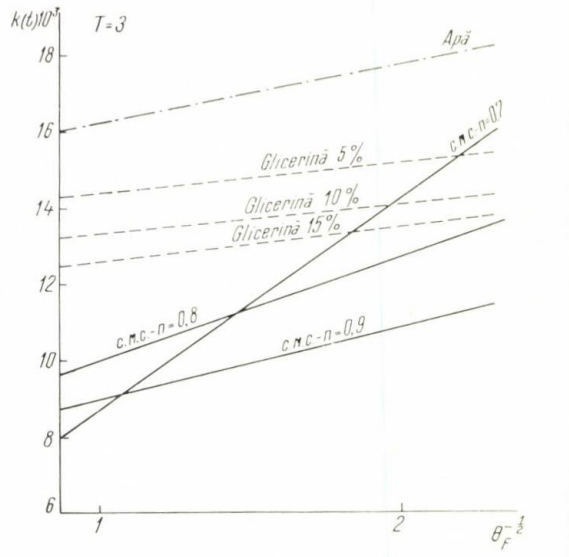


Fig. 5. Dependenţa coeficientului momentan de transfer de masă, de timpul de formare a picăturii; $T = 3$.

puternic influențată de valoarea indicelui de curgere n; astfel, dacă pentru apă dreptele respective au aproape aceeași pantă pentru diferiți timpi de formare, pentru soluțiile de C.M.C. panta crește cu scăderea indicelui n. Pentru $n = 0{,}7$, panta este mai mare decît în cazul apei. Această comportare s-ar putea explica prin apariția în timpul formării picăturii, cu viteză variabilă, a unor eforturi unitare diferite în imediata vecinătate a interfeței, cărora le corespund valori diferite pentru viscozitatea aparentă, ceea ce creează condiții hidrodinamice favorabile accesului la interfață a unor elemente proaspete de lichid. Se poate avansa ipoteza, în cazul fluidelor pseudoplastice, că se pot crea anumite condiții hidrodinamice de operare, încît intensitatea transferului de masă să fie chiar mai mare decît în lichide normal viscoase.

În ceea ce privește rezultatele obținute pentru soluțiile de glicerină nu se observă diferențieri aparte; aceasta confirmă părerea frecventă existentă în literatură privind comportarea newtoniană a acesteia.

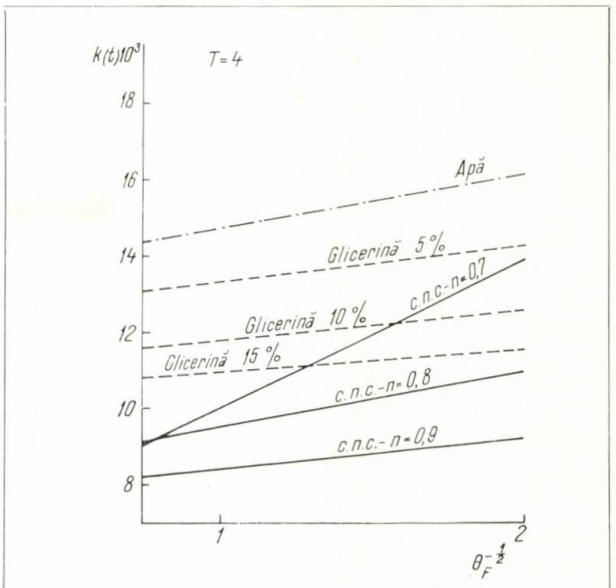


Fig. 6. Dependența coeficientului momentan de transfer de masă, de timpul de formare a picăturii; $T = 4$.

Simboluri

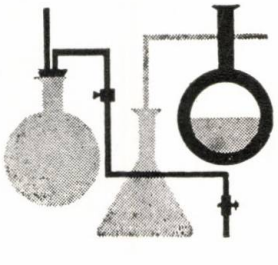
A — constantă caracteristică pentru curgerea unui fluid nenewtonian în curgerea turbulentă conform modelului lui Bowen;

$$A' = \frac{A}{\left(1 + \frac{x}{w}\right) 2^x}.$$

C^* — concentrația de echilibru;
C_{AL} — concentrația componentului A la limita stratului sublaminar;
C_{A_0} — concentrația componentului A la peretele conductei;
$\mathfrak{D}$ — difuzivitatea;
D — diametrul conductei;
G_A — debitul de substanță A;
$k\,(t)$ — coeficientul momentan de transfer de masă;
K — indice în modelul „Ostwald de Waele";
n — indice de curgere în modelul „Ostwald de Waele";
n_i — 1—8 număr, funcție de lungimea arcului de acționare a excentricului;
n_A — cantitatea de substanță transferată;
Pé$_d$ — criteriul lui Péclet;
Sh — criteriul lui Sherwood;
t — timp;
T — perioada;
u_1 — viteza în centrul conductei;
u_∞ — viteza fluidului;
v_0 — viteza tangențială la suprafața bulei;
w — indice în modelul Bowen;
w_x — viteză;
x — indice în modelul Bowen;
τ_{yx}, τ_0 — eforturi unitare tangențiale;
θ_F — timpul de formare;
$S\,(t)$ — suprafața de transfer;
X — viscozitatea aparentă, definită în lucrarea (17).

Bibliografie

1. Rosehart, R. D., Scott D. S. și Rhodes, E. A.I. Ch. E. Journal, **18**, nr. 4, 1972 p. 744—750.
2. Hyman W. A. și Skalak R., A.I.Ch.E. Journal, **18**, nr. 1, 1972, p. 149—154.
3. Skelland A. H. și Raval V. K., Can. J. Chem, Eng., **50**, 1972, p. 671—674.
4. Duda J. L. și Vrehtas J. S., Can. J. Chem. Eng., **50**, 1972, p. 681—684.
5. Kerekes R. J. E. și Douglas W. J. M., Can. J. Chem. Eng., **50**, 1972, p. 228—231.
6. Tiu C. și Bhattacharyya S., Can. J. Chem. Eng, **51**, febr. 1973.
7. Latto, B. B. Round G. F. și Anzevaus A., Can. J. Chem. Eng., **51**, 1973, p. 536—541.
8. Hirose T. și Moo—Young H., Can. J. Chem. Eng., **47**, nr. 3, 1969, p. 265—267.
9. NakamoY. și Tien C., A.I. Ch. E. Journal, **14**, nr. 6, 1968, p. 145.
10. Astarita, G.. Marucci G. și Palumbo G., I. E. C. Fundamentals, **3**, nr. 4, 1964, p. 333—339.
11. Astarita G., I.E.C. Fundamentals, **4**, nr. 2, 1965, p. 236—237.
12. Astarita G. I.E.C. Fundamentals, **5**, nr. 1, 1966, p. 548.
13. Wasan, N. T. Lynch, M. A. Chad K. J. și, Srinivasan N., A. I. Ch. E. Journal, **18**, nr. 5, 1972, p. 928—934.
14. Greif, Cornet și Kappesser R., Int. J. Heat Mass Transfer, **11**, nr. 2, 1972, p. 593—597.
15. Ostmers H. și Metzner A. B., I.E.C. Fundamentals, **11**, nr. 2, 1972, p. 161—163.
16. Perez J. și Sandall O, A. I. Ch. E. Journal, **19**, sept. 1973.
17. Wellek R. M. și Huang Ch. Ch. I.E.C. Fundamentals, **9**, nr. 3, 1970, p. 480—485.
18. Duong Vi Dang, Gill W. N. și Ruckenstein F., Can. J. Chem. Eng., **50**, 1972, p. 300—303.
19. Harris, J. și Wilkinson, W. L., Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, p. 313—320.
20. Floarea O. și Popa Gh., Rev. Chimie, **22**, nr. 2, 1971, p. 75.
21. Elias, H. G., Makromol. Chem., nr. **33**, 1959.
22. Hirose T. Young-Moo H., Proc. Int. Congr. Reol., nr. 2, 1969, p. 233—243.
23. Sidahmed S. H. și Griskey R.G., A. I. Ch. E. Journal, **18**, nr. 1, 1972, p. 138—141.
24. Skelland AH., „Non-Newtonian flow and heat transfer", John Wiley, New York, 1967.
25. Young Moo H. și Hirose T., Can J. Chem. Eng., **50**, 1972, p. 128—130.
26. Mohan, V. Nagarajan și R. Venkateswarlu D., Can. J. Chem. Eng., **50**, 1972, p. 37—40.
27. Palit K. și Fenney R., A.I. Ch. E. Journal, **18**, nr. 3, 1972, p. 628—633.
28. Hubbard D. și Calvetti F. F., A.I.Ch.E. Journal, **18**, nr. 3, 1972, p. 663—665.
29. Roy S. C., Can. J. Chem. Eng., **49**, 1971, p. 583—589.
30. Young, Moo H. Vacadlo I. și Charles M. F., Can. J. Chem. Eng., **50**, 1972, p. 544.
31. Hansford G. S. și Litt M., Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 849—867.
32. Li, S. U. și Gainer J. L., I.E.C. Fundamentals, **7**, nr. 3, 1968, p. 435.



C. Iordache, O. Smigelschi, R. Mihaiu*

Modelarea matematică a reactorului de stiren

Modelarea matematică a reactoarelor chimice constituie astăzi o tehnică de lucru frecvent utilizată în dimensionarea, optimizarea şi operarea instalaţiilor industriale.

Modelul matematic al unui proces catalitic neizoterm trebuie să ia în consideraţie interacţiunea cîmpurilor de concentraţie şi temperatură. Soluţiile modelului, profilele de concentraţie şi temperatură, axiale şi radiale, sînt necesare pentru stabilirea performanţelor reactorului, precizarea regimului termic şi asigurarea activităţii catalizatorului. În lucrarea prezentă, s-a adoptat un model matematic recomandat [2] pentru un reactor de dehidrogenare a etilbenzenului la stiren, ca o exemplificare a metodelor generale utilizate în modelare şi simulare [1].

Procesul de dehidrogenare a etilbenzenului se realizează, industrial, în două variante: cu transfer lateral de căldură şi adiabat [4]. Varianta neadiabatică foloseşte un reactor multitubular, încălzit în exterior cu gaze de combustie. În procedeul adiabat, reactorul este constituit dintr-un strat fix de catalizator, izolat termic în exterior. Industrial, se adaugă reactantului o cantitate mare de abur în alimentare pentru a menţine temperatura într-un domeniu adecvat unor conversii şi selectivităţi ridicate. Reacţia fiind endotermă, aburul furnizează energie, prin capacitatea lui calorică ridicată, concomitent, dînd naştere unor reacţii secundare.

Reacţiile care se iau în considerare pentru reprezentarea procesului, precum şi expresiile lor cinetice sînt date în tabela 1.

Modelul matematic al reactorului de stiren

În cele ce urmează se va considera cazul reactorului adiabat. În straturi catalitice înalte, $H \gg 100\ d_p$, cum este cazul reactoarelor adiabate, curgerea se desfăşoară cu un profil de viteze radial aproape plan. Regimul adiabat, suprapus acestui profil de viteze, generează profile plane de temperatură.

Ca urmare a acestor condiţii de lucru, se consideră că un model unidimensional [1—3] corespunde pe deplin cerinţelor, cu condiţia ataşării unei ecuaţii de curgere, deoarece dependenţa de presiune a vitezei reacţiei principale, în special, precum şi a unor parametri operaţionali, impune considerarea gradientului longitudinal de presiune.

Întrucît reacţiile de cocsare duc la o dependenţă de timp a constantelor cinetice aparente, procesul este nestaţionar. Din analiza cineticii procesului complex ce are loc în stratul de catalizator, a rezultat, însă, existenţa a două scări de timp distincte, diferind prin multe ordine de mărime: astfel, reacţiile de dehidrogenare, hidrodezalchilare şi cracare la CO, CO_2 şi hidrocarburi se desfăşoară după o anumită scară de timp (timp de staţionare în reactor de ordinul zecimilor de secundă), iar reacţiile de cocsare pe catalizator la o scară de timp mult superioară (timp de înjumătăţire a activităţii catalizatorului de ordinul lunilor). Separarea celor două categorii de procese chimice pare justificată. Ca atare, se va modela procesul decurgînd cu viteză mare, considerat pseudostaţionar.

Astfel, modelul matematic al reactorului se reduce la următorul sistem de ecuaţii [1]:

$$\frac{dx}{dz} = b_1 \cdot v_R = \varphi_m(x,\ T,\ P) \qquad (1.a)$$

$$\frac{dT}{dz} = b_2 \cdot v_R = \varphi_t(x,\ T,\ P) \qquad (1.b)$$

$$\frac{dP}{dz} = \varphi_p(x,\ T,\ P) \qquad (1.c)$$

Ecuaţiile sistemului (1. a-c) pot fi particularizate sub forma bilanţurilor de materiale pentru cele şase reacţii, a bilanţului termic şi, respectiv, a ecuaţiei pierderii de presiune în strat. Se obţine astfel sistemul:

$$G_E \frac{dx_i}{dz} = v_{R_i} \cdot M_E \varrho_c \quad \text{pentru reacţiile (1) — (3)}$$
$$G_W \frac{dY_i}{dz} = v_{R_i} \cdot M_W \varrho_c \quad \text{pentru reacţiile (4) — (6)} \qquad (2)$$

$$-\sum_{1}^{3} \Delta H_i \frac{dx_i}{dz} - m \sum_{4}^{6} \Delta H_i \frac{dy_i}{dz} = \sum_{k=1}^{n} n_k c_{pk} \frac{dT}{dz} \qquad (3)$$

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{w_f(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 \cdot d_p \cdot g}\left[\frac{150\,\mu(1-\varepsilon)}{d_p} + 1{,}75\, w_f \varrho_f\right] \cdot 10^{-4}_{[at \cdot m^{-1}]} \qquad (4)$$

Semnificaţia termenilor este redată în lista de notaţii.

Înlocuind, în relaţiile bilanţului de materiale, expresiile vitezelor de reacţie, se obţin următoarele ecuaţii:

$$G_E \frac{dx_1}{dz} = k_1 P\left[\frac{n_E}{n_T} - \frac{n_S \cdot n_H}{K_P \cdot n_T^2} P\right] M_E \varrho_c \qquad (2.a)$$

$$G_E \frac{dx_2}{dz} = k_2 P \frac{n_E}{n_T} M_E \varrho_c \qquad (2.b)$$

$$G_E \frac{dx_3}{dz} = k_3 P^2 \frac{n_E n_H}{n_T^2} M_E \varrho_c \qquad (2.c)$$

$$G_W \frac{dy_4}{dz} = k_4 P^2 \frac{n_W \cdot n_{C_2H_4}}{n_T^2} M_W \varrho_c \qquad (2.d)$$

$$G_W \frac{dy_5}{dz} = k_5 P^2 \frac{n_W \cdot n_{C_2H_4}}{n_T^2} M_W \varrho_c \qquad (2.e)$$

$$G_W \frac{dy_6}{dz} = k_6 \frac{P^3}{T^3} \cdot \frac{n_W \cdot n_{CO}}{n_T^2} M_E \varrho_c \qquad (2.f)$$

Numărul de moli n_k se calculează cu relaţiile din tabela 2.

Soluţionarea modelului matematic

Ca urmare a complexităţii deosebite a funcţiilor φ_m, φ_t şi φ_p din modelul adoptat pentru reactorul de stiren (datorată în special, termenilor cinetici), soluţionarea analitică a sistemului de ecuaţii (1. a-c) este imposibilă. Singura posibilitate o constituie integrarea numerică a ecuaţiilor modelului. Multe din procedeele de integrare numerică pentru modele unidimensionale — metodele Euler, a extrapolării, iterativă, Runge-Kutta etc. — sînt binecunoscute şi frecvent practicate [5—8].

Pentru rezolvarea sistemului (2—4), s-a ales metoda Euler, justificată de următoarele motive: este simplă şi uşor accesibilă, în cazul unui sistem de ecuaţii complicat, ca cel de mai sus; variaţia parametrilor în lungul reactorului este monotonă şi, ca atare, prin reducerea rezonabilă a pasului, se poate atinge o precizie satisfăcătoare. Coerenţa rezultatelor numerice obţinute, precum şi insensibilitatea la o reducere ulterioară a pasului confirmă justeţea alegerii.

* Institutul politehnic-Bucureşti.

Tabela 1

SISTEMUL DE REACȚII CHIMICE CARE SE PRODUC ÎN REACTORUL DE STIREN

Nr. crt.	Reacția chimică	Ecuația de viteză
1	$C_6H_5—C_2H_5 \rightleftarrows C_6H_5—C_2H_3 + H_2$	$v_{R_1} = k_1 \left(p_E - \frac{p_S\, p_H}{K_p} \right)$
2	$C_6H_5—C_2H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4$	$v_{R_2} = k_2\, p_E$
3	$C_6H_5—C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_5—CH_3 + CH_4$	$v_{R_3} = k_3\, p_E\, p_H$
4	$1/2\ C_2H_4 + H_2O \rightarrow CO + 2\ H_2$	$v_{R_4} = k_4\, p_w\, p_{C_2H_4}$
5	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$	$v_{R_5} = k_5 \cdot p_w\, p_{CH_4}$
6	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$v_{R_6} = k_6 \cdot \frac{P}{T^3}\, p_w\, p_{CO}$

Tabela 2

VARIAȚIA NUMĂRULUI DE MOLI CU CONVERSIA

k	Specia chimică	n_k (moli/mol E. B. alimentat)
1	$C_6H_5—C_2H_5$	$n_E = 1 - x_1 - x_2 - x_3$
2	$C_6H_5—C_2H_3$	$n_s = x_1$
3	$C_6H_5—CH_3$	$n_{T_1} = x_3$
4	C_6H_4	$n_B = x_2$
5	CH_4	$n_{CH_4} = x_3 - m\ y_5$
6	C_2H_6	$n_{C_2H_4} = x_2 - 0{,}5\ m\ y_4$
7	H_2O	$n_w = m\,(1 - y_4 - y_5 - y_6)$
8	CO	$n_{CO} = m\,(y_4 + y_5 - y_6)$
9	CO_2	$n_{CO_2} = m\ y_6$
10	H_2	$n_{H_2} = x_1 - x_3 + m\ (2\,y_4 + 3y_5 + y_6)$
	TOTAL:	$n_T = 1 + x_1 + x_2 + m(1 + 1{,}5\,y_4 + 2y_5$

În esență, metoda constă în transformarea ecuațiilor diferențiale ale sistemului (1. a-c) în ecuații cu diferențe finite, ceea ce permite obținerea unor formule de recurență pentru calculul întregii lungimi a reactorului:

$$x_{j+1} - x_j = \left(\frac{dx}{dz}\right)_j \Delta z = \varphi_m\,(x_j,\ T_j,\ P_j)\cdot\Delta z$$

$$T_{j+1} - T_j = \left(\frac{dT}{dz}\right)_j \Delta z = \varphi_t\,(x_j,\ T_j,\ P_j)\cdot\Delta z$$

$$P_{j+1} - P_j = \left(\frac{dP}{dz}\right)_j \Delta z = \varphi_p\,(x_j,\ T_j,\ P_j)\cdot\Delta z$$

în care j este numărul de ordine al incrementului. După cum se observă, metoda introduce o eroare sistematică, cumulată după fiecare pas. De aceea, ea nu este utilizabilă în cazul în care funcțiile φ_m, φ_t și φ_p sînt puternic neliniare. Micșorarea erorii se poate face reducînd progresiv mărimea incrementului de lungime Δz, pînă cînd rezultatul nu mai este sensibil la micșorarea pasului. Scrise în diferențe finite, ecuațiile sistemului (2—4) devin:

$$G_E \frac{x_1(j+1) - x_1(j)}{\Delta z} = k_1(j)\cdot P(j)\cdot\left[\frac{n_E}{n_T} - \frac{n_S\cdot n_H}{K_P\cdot n_T^2}\ P\right]_j M_E\,\rho_C \qquad (2.a')$$

$$G_w \frac{y_4(j+1) - y_4(j)}{\Delta z} = k_4(j)\cdot P(j)\cdot\left[\frac{n_W\cdot n_{C_2H_4}}{n_T^2}\right]_j \cdot M_W\cdot\rho_C \qquad (2.d')$$

$$-\sum_1^3 \Delta H_i(j)\cdot\frac{x_i(j+1) - x_i(j)}{\Delta z} - m\sum_4^6 \Delta H_i(j)\cdot\frac{y_i(j+1) - y_i(j)}{\Delta z} = \left[\sum_{k=1}^n n_k(j)\cdot c_{pk}(j)\right]\cdot\frac{T_{j+1} - T_j}{\Delta z} \qquad (3')$$

$$\frac{P(j+1) - P(j)}{\Delta z} = -\frac{w_f(j)\cdot(1-\varepsilon)}{d_p\cdot\varepsilon^3\cdot g}\left[\frac{150\,\mu\,(1-\varepsilon)}{d_p} + 1{,}75\,w_f\,\rho_f\right]_j\cdot 10^{-4} \qquad (4')$$

din care se pot explicita termenii la nivelul $(j+1)$.

Calculele au fost efectuate pentru zece variante ale parametrilor de intrare (sintetizate în tabela 3), prin programare pe un calculator Felix C 256.

Constantele vitezelor de reacție sînt expresii de formă: $k_i = \exp\,(F_i - E_i/RT)$, iar căldurile de reacție variază cu temperatura, după legea: $H_i = A_i + B_i\cdot T$; constantele

Tabela 3

PARAMETRII UTILIZAȚI ÎN VARIANTELE DE CALCUL

Varianta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
G_E (kg/m² · s)	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,25	0,14
m	5	10	15,3	20	10	10	10	10	15,3	15,3
T_0, °K	893	893	893	893	823	853	837	908	893	893

Tabela 4

VALORILE CONSTANTELOR F_i, E_i, A_i, B_i, din expresiile k_i și ΔH_i (date după [2])

Reacția	F_i	E_i cal/mol	A_i cal/mol	B_i cal/mol grd
1	8,1033	21708	28843	1,09
2	13,2392	49675	25992	—1,90
3	0,2961	21857	—12702	—3,15
4	—0,0724	24838	19602	2,11
5	—2,9344	15697	50460	3,96
6	21,2402	17585	—10802	2,50

F_i, E_i, A_i, B_i sînt redate în tabela 4 (valori existente în literatură [2]). Constanta de echilibru se calculează cu relația: $K_P = 0{,}027 \exp [0{,}021 (T - 773)]$. În programul de calcul, s-au utilizat încă următoarele date: densitatea catalizatorului, $\rho_c = 1400$ kg/m³; presiunea la intrare în reactor, $P = 1{,}3$ at; călduri specifice datele din literatură [9]; increment de lungime, $\Delta z = 0{,}02$ m, diametrul granulelor de catalizator, $d_p = 4{,}5$ mm, fracția de goluri, $\varepsilon = 0{,}45$; viscozitatea $\mu = 3 \cdot 10^{-5}$ daP.

Interpretarea rezultatelor de calcul

Rezultatele calculelor efectuate în cele zece variante sînt reprezentate grafic în figurile 1—5. Din analiza lor, se pot trage cîteva concluzii referitoare la dimensionarea și operarea reactorului de stiren.

În figura 1 sînt ilustrate profilele de conversie, temperatură și presiune în lungul reactorului (s-a luat în considerație numai conversia reacției principale, x_1, deoarece constantele cinetice alese au dat valori prea mici pentru conversiile reacțiilor secundare). Se observă o variație monotonă a parametrilor în direcție axială, ceea ce justifică drept satisfăcătoare alegerea metodei de calcul utilizate.

Creșterea raportului molar abur: hidrocarbură influențează pozitiv conversia reacției principale (fig. 2) datorită menținerii temperaturii la valori ridicate în reactor, cu consecințe pozitive asupra constantei cinetice. Vaporii de apă exercită și un efect de autoregenerare a catalizatorului prin formarea gazului de apă cu cocsul depus pe catalizator. Valoarea raportului molar este, însă, limitată de încetinirea vitezei de reacție în cazul diluției prea mari a reactantului.

Temperatura de alimentare în stratul catalitic, T_0, influențează în același sens conversia (fig. 3), pentru aceleași motive de regim termic al reacției. Totodată, la temperaturi ridicate

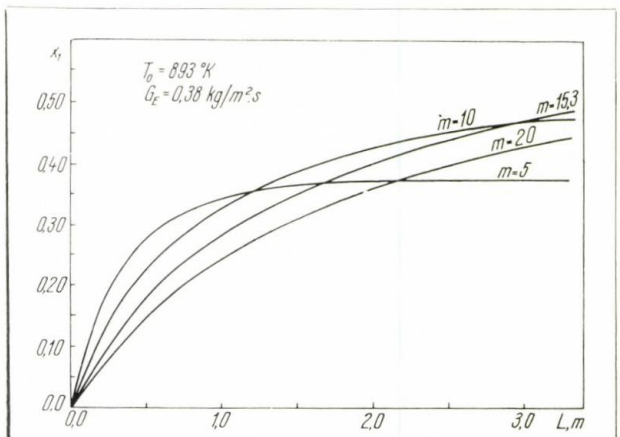


Fig. 2. Variația conversiei cu lungimea la diferite rapoarte molare

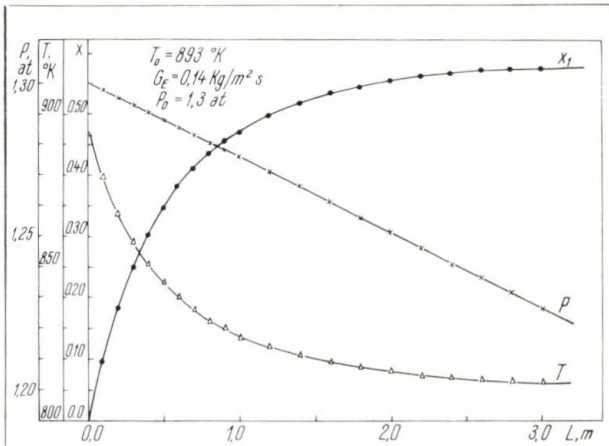


Fig. 1. Variația conversiei, temperaturii și presiunii în lungul reactorului

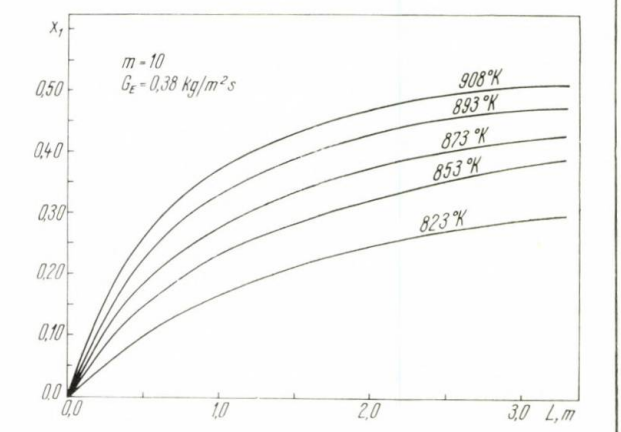


Fig. 3. Variația conversiei cu lungimea reactorului pentru diferite temperaturi inițiale

de alimentare, în reactor se obţin şi conversii de echilibru mai mari, necesitînd lungimi mai mici de reactor.

În condiţii constante de raport molar şi temperatură de alimentare, conversia obţinută în reactor este invers proporţională cu viteza masică a reactantului (fig. 4). Acest fapt este explicabil, deoarece la viteze masice mari, timpul de staţionare în reactor scade, cu consecinţe negative asupra lungimii reactorului.

Metode de optimizare aplicabile reactorului de stiren

În majoritatea cazurilor, procedeele de optimizare implică parcurgerea a trei etape: stabilirea modelului procesului, construirea criteriului de optimizare şi, în fine, căutarea optimului.

În cazul reactorului de stiren, modelul procesului este constituit din sistemul de ecuaţii diferenţiale ordinare, prezentat în paragraful 2.

Pentru ca studiul de optimizare să prezinte un caracter cît mai pronunţat de generalitate, se propune drept criteriu de optimizare o mărime economică: preţul de cost al stirenului produs. În preţul de cost nu s-a introdus separarea stirenului din masa de reacţie, deoarece s-a considerat costul acestei operaţii ca fiind aproximativ constant, independent de condiţiile de operare a secţiei de reacţie.

Ca atare, criteriul de optimizare este funcţia economică:

$$Z = C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 - C_6 - C_7 - C_8 \qquad (6)$$

în care Z este preţul de cost al stirenului, în lei/kmol, C_1 C_5 costurile etilbenzenului, aburului, apei de răcire, amortizării reactorului, catalizatorului, iar $C_6 - C_8$, valorile, raportate la molul de stiren ale amestecului benzen-toluen, etilbenzen nereacţionat şi a gazelor combustibile produse.

$$Z = \frac{P_{eb}}{x_1} + P_{ab}\frac{m}{x_1} + P_a\left[\frac{m}{x_1}\frac{H_{ab}}{t} + \frac{H_v}{x_1\, t}\right] +$$

$$+ \frac{aL}{NE_0 x_1} + \frac{P_c S\, l.\varrho_c}{N' E_0 x_1} + P_{bT}\frac{x_2 + x_3}{x_1} -$$

$$- \alpha P_{eb}\frac{1 - (x_1 + x_2 + x_3)}{x_1} - P_G\frac{x_1 + x_2 + 2{,}5x_4 + 3x_5}{x_1} \qquad (7)$$

În ecuaţia (7) P_{eb}, P_{ab}, P_a P_c, P_{bT}, P_G reprezintă preţuri pentru etilbenzen, abur, apă de răcire, benzen şi toluen, gaz combustibil. Costul amortizării reactorului a fost considerat în dependenţă liniară faţă de lungimea L a reactorului, aproximare ce este pe deplin justificată de ponderea redusă care intervine în costul total al operaţiei. Cantităţile de amestec benzen-toluen, etilbenzen nereacţionat şi gaz combustibil rezultă în funcţie de stoiechiometria şi conversiile x_i după reacţiile principale (tabelele 1 şi 2). Valoarea etilbenzenului

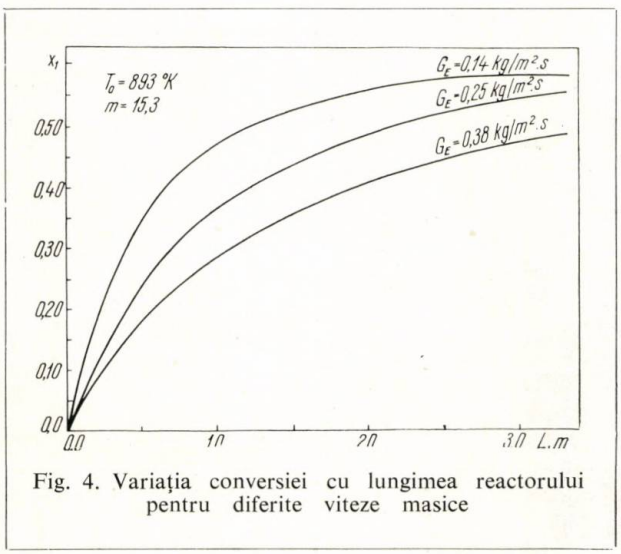


Fig. 4. Variaţia conversiei cu lungimea reactorului pentru diferite viteze masice

nereacţionat a fost considerată o fracţiune α din preţul etilbenzenului.

Alegerea metodei de căutare a optimului depinde, în primul rînd, de natura modelului şi a criteriului de optimizare. În cazul concret al reactorului de stiren, s-a considerat posibilă optimizarea folosind una dintre următoarele metode: explorarea exhaustivă a spaţiului de variaţie; metoda de gradient; metoda liniarizării (programare neliniară); principiul maximului.

În cazul analizat, variabilele de decizie sînt: temperatura de intrare în reactor T_0, raportul molar m abur/etilbenzen, presiunea la intrare P_0, debitul E_0 de etilbenzen, volumul stratului de catalizator (lungimea L). Deoarece, în mod normal, debitul de etilbenzen (sau de stiren) este dat prin temă, E_0 nu va fi considerat în cazul de faţă drept variabilă de decizie. De asemenea, din analiza soluţiilor modelului, a rezultat că presiunea de intrare, care nu se îndepărtează mult de presiunea atmosferică, nu joacă un rol important.

La un număr relativ redus de variabile de decizie (temperatura T_0, raportul m şi lungimea L), metoda cea mai indicată de căutare a optimului este explorarea exhaustivă, deoarece prezintă siguranţă maximă, permite obţinerea de informaţii privind configuraţia suprafeţei de răspuns în apropierea optimului, precum şi aprecierea ponderii diverselor costuri asupra poziţiei optimului.

Explorarea spaţiului de răspuns se realizează pe secţiuni, în cazul de faţă, secţiuni $m - L$ (la valori constante ale temperaturii).

Exemplu numeric de optimizare

În prezenta lucrare, se explorează o singură secţiune $m - L$ pentru temperatura $T_0 = 893$ K, datorită faptului că analiza soluţiilor indică absenţa unui optim, în raport cu temperatura în domeniul temperaturilor uzuale.

Acest lucru decurge din lipsa de informaţii în legătură cu dependenţa mecanismului cinetic faţă de temperatură, precum şi din recunoaşterea modului în care durata de exploatare a catalizatorului depinde de temperatură.

Explorarea spaţiului $m = L$ s-a efectuat pe baza soluţiilor numerice ale modelului (dependenţa conversiilor x_i de lungimea L) pentru valori ale raportului m cuprinse între 5 şi 20 moli abur/moli etilbenzen. S-au trasat curbe de variaţie a criteriului Z cu lungimea reactorului, pentru valori constante ale raportului m, după care s-a trasat „harta" spaţiului $m - L$ ales.

În funcţie de valorile adoptate * pentru constantele din criteriul de optimizare Z, acesta devine:

$$Z = \frac{308}{x_1} + 0{,}55\frac{m}{x_1} + 4{,}5\cdot 10^{-3}\left[20{,}4\frac{m}{x_1} + \frac{7{,}5}{x_1}\right] +$$

$$+ 0{,}03\frac{L}{x_1} + 1{,}18\frac{L}{x_1} - 34\frac{x_2 + x_3}{x_1} - \qquad (8)$$

$$- 216\frac{1 - x_1 - x_2 - x_3}{x_1} - 6\frac{x_1 + x_2 + 2{,}5x_4 + 3x_5}{x_1}$$

Rezultatele calculelor sînt sintetizate în figura 6, în care se reprezintă în spaţiul $m = L$ curbe de valoare constantă a preţului de cost (raportat la valoarea optimă).

Se constată o netă conturare a optimului, poziţia rezultată din prezentul studiu fiind în concordanţă cu valorile raportului m şi ale lungimii ţevilor practicate în industrie pentru reactoarele de stiren.

Concluzii

Din analiza rezultatelor de calcul obţinute, s-a constatat că utilizarea unui model unidimensional pentru descrierea proceselor ce au loc într-un reactor adiabat de stiren, precum şi a metodei Euler de soluţionare este satisfăcătoare.

---

* $P_{eb} = 308$ lei/kmol; $P_{ab} = 0{,}55$ lei/kmol; $P_a = 4{,}5\cdot 10^{-3}$ lei/kmol; $P_{bT} = 34$ lei/kmol; $P_c = 32$ lei/kg; $P_G = 6$ lei/kmol; $H_{ab} = 812$ Kcal/kg; $H_v = 300$ kcal/kg; t = 40°K; N = 10 ani; N′ = 1 an; $E_0 = 110000$ kmol/an; $S = 2{,}95$ m²; $\varrho_c = 1400$ kg/m³; $a = 41500$ lei-; $\alpha = 0{,}7$

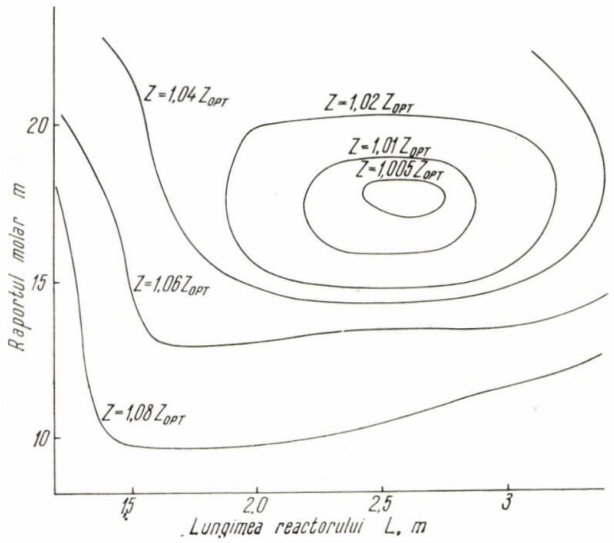


Fig. 5. Curbe de valoare constantă a preţului de cost al stirenului în planul m — L pentru $T_0 = 893°$ K

Totodată, se desprind o serie de indicaţii cu privire la proiectarea şi operarea unui asemenea reactor. În primul rînd, este necesar să se lucreze la temperaturi de alimentare ridicate (cu precauţiile ce trebuie luate, privitoare la selectivitatea catalizatorului şi la valorile acceptabile pentru instalaţia de preîncălzire). În ceea ce priveşte raportul molar abur: hidrocarbură, s-a constatat că valorile ridicate ale acestui parametru favorizează conversia, selectivitatea, regimul de temperatură în reactor şi micşorează lungimea reactorului. Este, deci, de aşteptat ca optimul de operare să se găsească în domeniul rapoartelor molare ridicate.

Faptul că optimul în spaţiul m — L este foarte plat permite ca reactorul să poată fi operat într-un domeniu destul de larg ($15 < m < 20$) şi $2 < L < 3{,}5$ m), fără ca preţul de cost să crească cu mai mult de 2% faţă de optim. Din analiza ponderilor costurilor individuale din cadrul funcţiei Z, rezultă influenţa covîrşitoare a conversiei şi ponderea neglijabilă a costului reactorului (exceptînd catalizatorul).

Notaţii

a — cost unitar reactor;

b_1, b_2 — factori de forma: $b_1 = \dfrac{c}{C_0 w_f}$; $b_2 = \dfrac{(-H)_c}{w_f \varrho_f c_{p,f}}$

C_0 — concentraţia iniţială;

c_{pk} — căldura specifică a speciei chimice k;

C_1—C_8 — costuri în ecuaţia (6);

d_p — diametrul particulelor de catalizator;

E_0 — debitul de etilbenzen;

g — acceleraţia gravitaţională;

G_E, G_w — viteze masice de etilbenzen, respectiv abur;

H_{ab} — entalpia aburului;

H_v — entalpia vaporilor condensabili;

k_i — constanta de viteză a reacţiei i;

K_P — constanta de echilibru a reacţiei de dehidrogenare;

L — lungimea ţevilor reactorului;

m — raport molar, abur/hidrocarbură;

M_k — masa moleculară a speciei k;

n_k — numărul de moli ai speciei k;

N — numărul de ani de exploatare a reactorului;

N' — numărul de ani de folosire a catalizatorului;

P — presiunea totală;

p_k — presiunea parţială a speciei k;

P_{eb}, P_{ab}, P_a, P_e, P_G — preţuri în ecuaţia (7);

S — aria secţiunii transversale a spaţiului de reacţie;

T — temperatura;

v_{Ri} — viteza reacţiei i;

w_f — viteză liniară fictivă a fluidului;

x — conversie;

x_i — conversie a etilbenzenului după reacţia i;

y_i — conversie a aburului după reacţia i;

Z — coordonată axială;

Z — criteriu de optimizare (preţ de cost stiren);

ΔH_i — efectul termic al reacţiei i;

ΔT — variaţia de temperatură a apei de răcire;

α — fracţiune recuperabilă din valoarea etilbenzenului nereacţionat;

ε — fracţia de goluri a catalizatorului;

ϱ_f — densitatea amestecului de reacţie;

ϱ_c — densitatea catalizatorului;

μ — vîscozitatea amestecului de reacţie;

φ_m, φ_t, φ_p — factori de sursă pentru transferul de masă, termic şi de moment;

Indici

i — referitor la reacţia i;

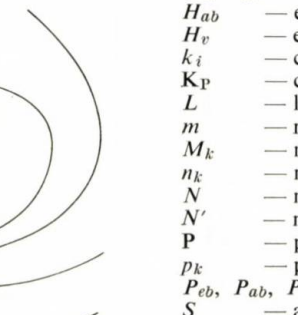
j — indice axial în metoda de rezolvare cu diferente finite;

k — referitor la specia chimică k;

o — valori iniţiale (intrare în reactor).

Bibliografie

1. Mihail, R. şi Iordache, C. Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.S.R. **20**, 1972 p. 1337.
2. Sheel, J.G.P. şi Crowe, C.M. Canad. J. Chem. Eng., **47** nr.2, 1969, p. 183.
3. Paris, I. R. şi Stevens, W. F. Canad. J. Chem. Eng., **48**, 1970, p. 100.
4. Velea, I. şi Mihail, R. Tehnologia sintezei monomerilor Ed. tehnică Bucureşti, 1966, p. 279.
5. Jenson G. şi Jeffreys M., Mathematical Methods in Chemical Engineering, Mc Graw-Hill Book Co., London, 1963.
6. Salvadori, M. G. şi Baron, M. L. Metode numerice în tehnică, Ed. tehnică, Bucureşti, 1972.
7. Moszynski R. Metode numerice de rezolvare a ecuaţiilor diferenţiale ordinare, Ed. tehnică, Bucureşti, 1973.
8. Lapidus, L. Digital Computation for Chemical Engineering Mc. Graw Hill Book Co., New York, 1962.
9. * * * Manualul inginerului chimist, Ed. tehnică, Bucureşti, 1973.



I. Drimuş, Angela Lupu şi I. Iliuţă*

Tenside cationice pe bază de amine naftenice

Aminele naftenice sînt tenside cationice utilizate ca atare sau ca intermediari pentru obţinerea altor tenside cationice, cum sînt produsele de polietoxilare sau sărurile cuaternare de amoniu.

Dintre metodele de obţinere a aminelor naftenice, menţionate în literatura de specialitate [1, 2], cea mai avantajoasă este cea care porneşte de la nitrilii naftenici, sintetizaţi din acizi naftenici, separaţi din fracţiunile petroliere [3, 4]. Deşi acizii naftenici au numeroase întrebuinţări şi tehnica modernă a prelucrării produselor petroliere va produce cantităţi mai mici, totuşi, faţă de actualele utilizări ale acizilor naftenici, transformarea lor în tenside cationice se reliefează ca o posibilitate de valorificare superioară, reprezentînd un înalt grad de industrializare.

În afară de acestea, se întrevede posibilitatea obţinerii acizilor naftenici sintetici prin oxidarea unor fracţiuni petroliere.

Cercetarea privind obţinerea tensidelor cationice pornind de la acizii naftenici româneşti este justificată prin:

— existenţa în ţară a materiei prime;

— preţul de cost relativ scăzut al acizilor naftenici;

— structura variată a acizilor naftenici care oferă posibilitatea obţinerii unor game largi de tenside, cu proprietăţi corespunzătoare cerinţelor impuse de diversitatea condiţiilor de utilizare;

— biodegradabilitatea scăzută a tensidelor cationice pe bază de amine naftenice, precum şi a aminelor ca atare care sînt, practic, bionedegradabile, datorită existenţei radicalului cicloalchil, ceea ce reprezintă un mare avantaj faţă de produsele cu catenă liniară, proprietate importantă din punct de vedere aplicativ, ca, de exemplu, la folosirea lor în circuite închise sau ca antiseptici [5, 6, 7];

— necesitatea înlocuirii produselor similare de import, actualmente folosite în diferite industrii (de flotaţie a minereurilor, de extracţie a ţiţeiului etc.), cu produse indigene [8—10].

Avantajele tehnice şi economice ale folosirii tensidelor cationice explică eforturile de cercetare, orientate spre găsirea unor procedee de fabricare rentabilă a lor, precum şi spre fundamentarea ştiinţifică a relaţiilor dintre structura şi proprietăţile lor fizice şi de utilizare.

Deşi mai puţin studiate, cicloalchilaminele sînt substanţe cu remarcabile proprietăţi tensioactive. Astfel, compuşii polietoxilaţi ai dodecilciclohexilaminei sînt întrebuinţaţi la prepararea produselor cosmetice şi ca auxiliari la prelucrarea textilelor, iar cele pe bază de amine din colofoniu se folosesc ca inhibitori de coroziune pentru utilajele din oţel, în medii acide şi ca emulgatori auxiliari la vopsirea textilelor [12]. Nametkin şi colaboratorii [11] au sintetizat tenside cationice obţinute prin polietoxilarea unor fracţiuni de amine naftenice, produse ce îşi găsesc aplicaţie în domeniul flotaţiei minereurilor de litiu.

În majoritatea cazurilor practice, aminele naftenice şi derivatele lor polietoxilate pot înlocui cu succes aminele grase, ceea ce permite economisirea materiilor grase naturale (industriale şi chiar alimentare).

Prezenta lucrare redă studiile realizate pentru obţinerea tensidelor cationice pe bază de amine naftenice şi stabilirea proprietăţilor acestora, funcţie de structura radicalului hidrofob (*R*) şi a radicalului hidrofil (catena polietilenglicolică) a tensidelor polietoxilate.

Partea experimentală

Aminele naftenice s-au sintetizat din acizii naftenici de provenienţă românească, care au fost transformaţi, prin reacţia de nitrilificare, în nitrilii corespunzători. Nitrilii, astfel obţinuţi, s-au fracţionat în două fracţiuni, N I şi N II. Prin hidrogenarea catalitică a fracţiunilor N I şi N II, au rezultat aminele naftenice corespunzătoare, AN I şi, respectiv, AN II, care au caracteristicile prezentate în tabela 1.

Tabela 1

CARACTERISTICILE AMINELOR NAFTENICE

Caracteristica	UM	Amine AN I	Amine AN II
Interval de distilare	°C	78—134	103—180
d^{20}	g/cm³	0,890	0,910
n_D^{20}	—	1,4760	0,14872
N Kjeldahl	%	6,00	4,95
N aminic total	%	5,95	4,70
N aminic primar	%	5,45	4,50
N aminic secundar	%	0,50	0,20
Masă moleculară medie	—	236	275

Din aminele naftenice s-au obţinut tenside polietoxilate, prin reacţia acestora cu oxidul de etilenă. Sinteza s-a realizat într-o instalaţie micropilot de laborator, cu funcţionare discontinuă, sub presiune.

* Institutul politehnic-Bucureşti.

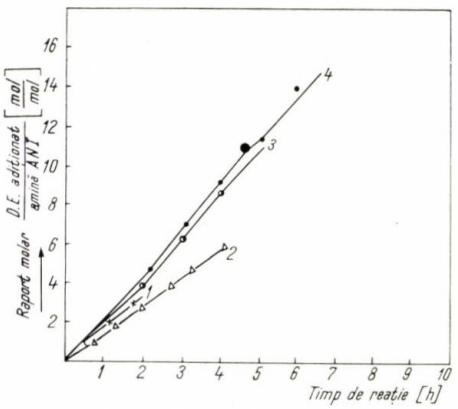


Fig. 1. Variația vitezelor de reacție a oxidului de etilenă la amina naftenică AN I;
1 — AN I—3; *2* — AN I—6,1; *3* — AN I—10,8; *4* — AN I—14.

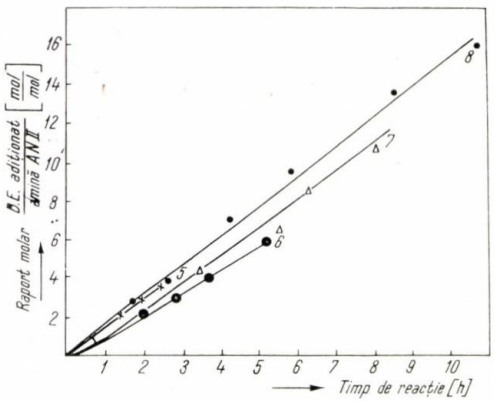


Fig. 2. Variația vitezelor de reacție a oxidului de etilenă la amina naftenică AN II:
5—AN II—3; *6* — AN II—5,8; *7* — AN II—11,1; *8* — AN II—16,1.

Reacția aminelor naftenice cu oxidul de etilenă este descrisă de ecuția generală:

$$R\text{—}NH_2 + {}_nC_2H_4O \longrightarrow R\text{—}N\begin{matrix}(CH_2\text{—}CH_2\text{—}O\text{—})_xH \\ (CH_2\text{—}CH_2\text{—}O\text{—})_yH\end{matrix}$$

în care:

R poate fi un ciclu saturat de 5 sau 6 atomi de carbon, mai rar un biciclu; în toate cazurile este legat de gruparea aminică primară prin lanțuri alchilice;

$n = x + y$ = grad mediu de etoxilare.

Au fost sintetizate cîte patru produse polietoxilate din fiecare fracțiune de amină naftenică, lucrîndu-se în cataliză bazică. În toate sintezele s-a păstrat o concentrație constantă de catalizator, pentru a se

Tabela 2

DENSITĂȚILE TENSIDELOR LA 25°C

Produs	d^{25} g/cm³	Produs	d^{25} g/cm³
AN I—3	0,9888	AN II—3	0,9962
AN I—6,1	1,0175	AN II—5,8	1,0182
AN I—10,8	1,0481	AN II—11,1	1,0492
AN I—14	1,0528	AN II—16,1	1,0641

Tabela 3

VALORILE INDICILOR DE REFRACȚIE

Produs	n_D^{70}	Produs	n_D^{70}
AN I—3	1,4617	AN II—3	1,4628
AN I—6,1	1,4621	AN II—5,8	1,4657
AN I—10,8	1,4664	AN II—11,1	1,4704
AN I—14	1,4698	AN II—16,1	1,4764

asigura rapoarte identice, catalizator: amină. Oxidul de etilenă s-a adăugat discontinuu în rapoarte corespunzătoare adiției a 1,2,3... *n* moli de oxid de etilenă. Adiția lui s-a urmărit prin scăderea presiunii în reactorul de polietoxilare, de la valoarea corespunzătoare momentului introducerii oxidului de etilenă la 0,3 ata.

Vitezele reacției de polietoxilare a aminelor naftenice AN I și AN II sînt redate în figurile 1 și 2, obținîndu-se astfel 8 tenside polietoxilate cu grade de etoxilare ce au variat între 3 și 16 moli oxid de etilenă adiționați la un mol de amină.

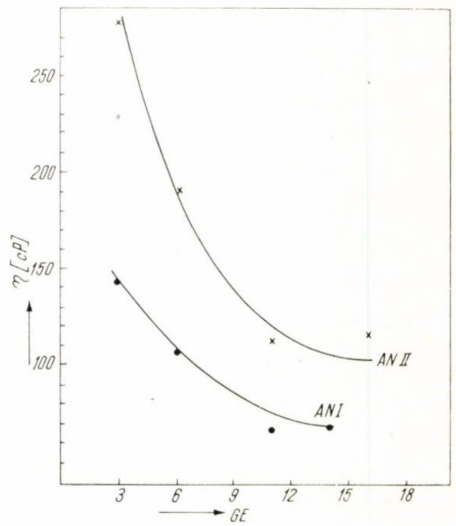


Fig. 3. Variația viscozității dinamice la 40°C a tensidelor pe bază de amine naftenice polietoxilate.

Tabela 4

CONȚINUT DE POLIETILENGLICOL

	AN I—3	AN I—6,1	AN I—10,8	AN I—14	AN II—3	AN II—6,0	AN II—11,1	AN II—16,1
% PEG	1,65	2,3	4,1	5,6	1,8	2,1	4,9	6,2

Tabela 5

SOLUBILITATEA TENSIDELOR PE BAZĂ DE AMINE NAFTENICE POLIETOXILATE, CONCENTRAȚIE 10% la 25°C

Solvent / tensidă	Apă 25°C	Metanol 25°C	Acetonă 25°C	Sol. NaCl 10% 25°C	Sol. HCl 15% 25°C
AN I—3	opalescent	miscibil	miscibil	opalescent	miscibil
AN I—6,1	miscibil	miscibil	miscibil	opalescent	opalescent
AN I—10,8	miscibil	miscibil	miscibil	opalescent	opalescent
AN I—14	miscibil	miscibil	miscibil	opalescent	opalescent
AN II—3	imiscibil	miscibil	miscibil	opalescent	miscibil
AN II—6	opalescent	miscibil	miscibil	opalescent	miscibil
AN II—11,1	miscibil	miscibil	miscibil	miscibil	miscibil
AN II—16,1	miscibil	miscibil	miscibil	miscibil	miscibil

Tensidele cationice polietoxilate pe bază de cele două fracțiuni de amine naftenice s-au caracterizat prin: densitate, indice de refracție, viscozitate dinamică, conținut de polietilenglicol, solubilitate, proprietăți evidențiate în tabelele 2—5 și în figura 3.

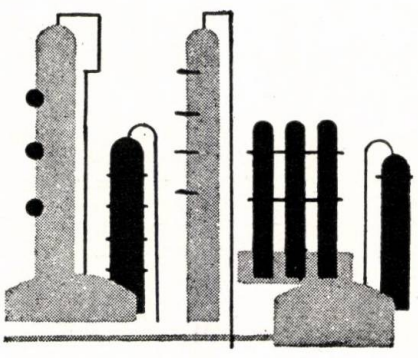
Concluzii

1. S-a studiat procesul de polietoxilare a aminelor naftenice prin reacția lor cu oxidul de etilenă, în cataliză bazică.

2. S-au determinat proprietățile tensidelor cationice pe bază de amine naftenice polietoxilate, în funcție de gradul de etoxilare și de mărimea radicalului hidrocarbonat (R) densitatea, indicele de refracție, solubilitatea, conținutul în PEG și viscozitatea dinamică.

Bibliografie

1. Maas, W. F., Naphthensauren und Napthenate, Augsburg, 1965.
2. Prinzler, H., Naphtensauren Leipzig, 1963.
3. Drimuș, I. și Iliuță, I., Bul. Inst. Politehnic București **35**, nr. 2, 1973, p. 51.
4. * * * Brevet URSS nr. 260.628 / 1970.
5. Lupu, A. și Vaicum, L. M., Revista de chimie, **5**, 1974.
6. Delmote, A., Tenside, **5**, nr. 1, 1968, p. 8.
7. Brevet URSS nr. 173090 / 1965.
8. * * * Brevet SUA nr. 2818383 / 1957.
9. Kozlov, N. S., Starkova, L. M., Izv. V.U.Z. Him. i Himicesk Tehnol., **6**, 1967, p. 650.
10. Iakuşkin, M. I. și Bocearova, E. M., Himiceskaia Prom. **4**, 1965, p. 813.
11. Nametkin, N. S., Egorova, G. M. și Potanov, G. P., Neftehimia, **10**, nr. 1, 1970, p. 116.
12. * * * Brevet SUA 3. 169.173; CA 63,8038, 1965.



C. Calistru şi Cornelia Leonte*

STOICHIOMETRIA PROCESELOR CHIMICE INDUSTRIALE.

Bilanţurile în procesul chimic industrial tip amestecare-reacţie-formare şi creştere de germeni

În lucrări anterioare, s-a subliniat că cercetările consacrate stabilirii specificului şi sistematizării datelor referitoare la calculele stoichiometrice în domeniul ingineriei proceselor chimice se referă, în special, la procesele care au loc într-o masă de reacţie monofazică, [1, 6]. Efectuarea sistematizării proceselor chimice industriale şi stabilirea metodelor de analiză stoichiometrică specifice fiecărui proces tip au permis abordarea unor astfel de probleme şi în cazul maselor de reacţie polifazice [1]. În acest cadru, lucrările din literatură, care pot fi atribuite cercetării stoichiometriei procesului chimic industrial tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni, se referă, în exclusivitate, la metodele particulare de alcătuire a bilanţurilor pentru procesele privind separarea de fază la echilibru. De exemplu, determinarea compoziţiei chimice şi fazice, în momentul atingerii echilibrului, în procesele ce decurg cu apariţia unei faze solide noi, cu ajutorul diagramelor de echilibru, este un procedeu frecvent utilizat pentru calcule. Prima încercare în acest domeniu, descrisă în literatură, aparţine lui Van't Hoff, care utilizează o metodă cunoscută, în general, sub numele de „metoda ecuaţiei Van't Hoff" [2]. E. Jänecke foloseşte în anul 1905 o „metodă a bilanţului de materiale" [3], H. E. Boeke introduce în anul 1910 regula pîrghiei şi A. Findley, în anul 1927, metoda componentului neschimbat [1]. M. M. Viktorov se referă, în lucrarea sa din anul 1954, la patru metode de calcul: metoda bazată pe regula pîrghiei, metoda ecuaţiei Van't Hoff, metoda componentului neschimbat şi metoda alcătuirii bilanţului de materiale [4]. O. D. Kaşkarov ia în consideraţie, în monografia sa, aceleaşi metode, subliniind însă că metoda ecuaţiei Van't Hoff nu diferă, în principiu, de aceea a bilanţului de materiale, pe care o numeşte „metoda întocmirii bilanţului de materiale după Gruşevitchi" [1]. În ediţia nouă a monografiei sale, M. M. Viktorov foloseşte totuşi aceleaşi patru metode [5].

În lucrare se stabileşte metoda generală de întocmire a ecuaţiilor algebrice de bilanţ ale componentelor şi fazelor specifice procesului tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni în orice moment, inclusiv în cel al desfăşurării la echilibru.

Procesul-tip menţionat cuprinde o gamă largă de procese chimice industriale în care produsul finit se obţine întotdeauna printr-un proces de separare. Astfel de procese se întîlnesc în cazul purificării saramurii pentru obţinerea clorului şi sodei, obţinerea bicromatului etc.

În acelaşi timp, se arată că relaţiile obţinute prin „metoda ecuaţiei Van't Hoff" şi „metoda întocmirii bilanţului de materiale după Gruşevitchi" reprezintă cazuri particulare ale metodei generale prezentate în această lucrare.

1. Ecuaţiile algebrice de bilanţ specifice procesului chimic tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni

Ecuaţia caracteristică şi ecuaţiile independente ale proceselor elementare de transformare specifice procesului tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni se reprezintă, în cazul cel mai simplu, în modul următor:

$$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_m \longrightarrow [A_1']_n + [A_1' + A_2' + A_1 + A_2 + A'']_m \quad (1)$$

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows A_1' + A_2' \quad (2)$$

$$A_{1[]m}' \rightleftarrows A_{1[]n}' \quad (3)$$

A'' reprezentînd $A_1'' + A_2''$

În continuare, se scriu ecuaţiile (4) şi (5), care definesc gradele de transformare în procesele elementare independente:

$$\eta_{A_1} = \frac{n_{A_1}^{(01)} - n_{A_1}^{(1)}}{n_{A_1}^{(01)}} = \frac{n_{A_2}^{(01)} - n_{A_2}^{(1)}}{n_{A_1}^{(01)}} = \frac{n_{A_1'}^{(1)} - n_{A_1'}^{(01)}}{n_{A_1}^{(01)}} = \frac{n_{A_2'}^{(1)} - n_{A_2'}^{(01)}}{n_{A_1}^{(01)}} \quad (4)$$

$$\eta_{[]m} = \frac{n_{A_{1[]m}'}^{(02)} - n_{A_{1[]m}'}^{(2)}}{n_{A_{1[]m}'}^{(02)}} \quad (5)$$

şi relaţiile care concretizează condiţiile desfăşurării procesului tip:

$$n_{A_1}^{(01)} = n_{A_1}^{0}\ ;\ n_{A_1}^{(1)} = n_{A_1} = n_{A_1[]_m}\ ;\ n_{A_2}^{(01)} = n_{A_2}^{0}\ ;$$

$$n_{A_2}^{(1)} = n_{A_2} = n_{A_2[]_m}$$

$$n_{A_1'}^{(1)} - n_{A_1'}^{(01)} = n_{A_{1[]_m}'}^{(02)}\ ;\ n_{A_2'}^{(1)} = n_{A_2'} = n_{A_{2[]_m}'}\ ;\ n_{A_2'}^{(01)} = n_{A_2'}^{0}\ ; \quad (6)$$

$$n_{A_{1[]_m}'}^{(2)} = n_{A_{1[]_m}'}$$

Prin intermediul relaţiilor (4), (5) şi (6) se obţin ecuaţiile bilanţurilor componentelor, din întreaga masă de reacţie şi din fiecare fază, bilanţurile celor două faze şi bilanţul total de materiale. Aceste ecuaţii sînt indicate în tabela 1, în forma a.

Prin intermediul relaţiilor:

$$n_{A_1}^{0} \cdot \eta_{A_1} = n_{A_1}^{0} - n_{A_1[]m}$$

$$n_{A_1}^{0} \cdot \eta_{A_1} \cdot \eta_{[]m} = n_{A_1}^{0} - n_{A_1[]m} - n_{A_1'[]m}$$

* Institutul politehnic Iaşi.

Tabela 1

1. *Bilanţurile componentelor*

Component	Forma a.	Forma b.
A_1	$n_{A_1} = n_{A_1[\,]m} = n^0_{A_1} - n^0_{A_1} \cdot \eta_{A_1}$	$n_{A_1[\,]m} = n_{A_1[\,]m}$
A_2	$n_{A_2} = n_{A_2[\,]m} = n^0_{A_2} - n^0_{A_1} \cdot \eta_{iA_1}$	$n_{A_2[\,]m} = n^0_{A_2} - n^0_{A_1} + n_{A_1[\,]m}$
A''	$n_{A''} = n_{A''[\,]m} = n^0_{A''_1} + n^0_{A''_2}$	$n_{A''[\,]m} = n^0_{A''_1} + n^0_{A''_2}$
A'_1	$n_{A'_1[\,]m} = n^0_{A_1} \cdot \eta_{iA_1} - n^0_{A_1} \cdot \eta_{iA_1} \cdot \eta_{[\,]m}$	$n_{A'_1[\,]m} = n_{A'_1[\,]m}$
	$n_{A'_1[\,]n} = n^0_{A_1} \cdot \eta_{iA_1} \cdot \eta_{[\,]m}$	$n_{A'_1[\,]n} = n^0_{A_1} - n_{A_1[\,]m} - n_{A'_1[\,]m}$
A'_2	$n_{A'_2} = n_{A'_2[\,]m} = n^0_{A'_2} + n^0_{A_1} \cdot \eta_{iA_1}$	$n_{A'_2[\,]m} = n^0_{A'_2} + n^0_{A_1} - n_{A_1[\,]m}$

2. *Bilanţul fazelor*

Faze	Forma a.	Forma b.
$[\,]_m$	$n_{[\,]m} = n^0_{A_1} + n^0_{A_2} + n^0_{A''} + n^0_{A'_2} - n^0_{A_1} \cdot \eta_{iA_1} \cdot \eta_{[\,]m}$	$n_{[\,]m} = n^0_{A_2} + n^0_{A''} + n^0_{A'_2} + n_{A_1[\,]m} + n_{A'_1[\,]m}$
$[\,]_n$	$n_{[\,]n} = n_{A'_1[\,]n} = n^0_{A_1} \eta_{iA_1} \cdot \eta_{[\,]m}$	$n_{[\,]n} = n^0_{A_1} - n_{A_1[\,]m} - n_{A'_1[\,]m}$

3. *Bilanţul total*

$$n_{A'_1[\,]m} + n_{A'_1[\,]n} + n_{A'_2[\,]m} + n_{A_1[\,]m} + n_{A_2[\,]m} + n_{A''[\,]m} = n^0_{A_1} + n^0_{A_2} + n^0_{A''} + n^0_{A'_1} + n^0_{A'_2}$$

se înlocuiesc gradele de transformare η_{iA_1} şi $\eta_{[\,]m}$ şi ecuaţiile de bilanţ capătă forma *b*, indicată, de asemenea, în tabela 1. După cum se vede, forma *b*, este mai potrivită pentru calculul compoziţiei fazice. În acest scop, se exprimă bilanţul total prin intermediul ecuaţiei (7), iar bilanţurile reactanţilor, prin intermediul ecuaţiilor (8) şi (9):

$$n^0_{A_1} + n^0_{A_2} + n^0_{A''} = n_{A'_1[\,]n} + n_{[\,]m}\left(x_{A_1} + x_{A_2} + x_{A'_1} + x_{A'_2} + x_{A''}\right) \quad (7)$$

$$n^0_{A_1} = n^0_{[\,]m}\, x^0_{A_1[\,]m} = n_{A'_1[\,]n} + n_{[\,]m}\left(x_{A_1} + x_{A'_1}\right) \quad (8)$$

sau, definind mărimile $\dot{x}_{A'_1[\,]n}$ şi $\dot{x}_{[\,]m}$ prin relaţiile:

$$\dot{x}_{A'_1[\,]n} = \frac{n_{A'_1[\,]n}}{n^0_{[\,]m}} \; ; \; \dot{x}_{[\,]m} = \frac{n_{[\,]m}}{n^0_{[\,]m}}$$

rezultă:

$$x^0_{A'[\,]m} = \dot{x}_{A'_1[\,]n} + \dot{x}_{[\,]m}\left(x_{A_1} + x_{A'_1}\right)$$

şi, respectiv:

$$n^0_{A_2} = n^0_{[\,]m}\, x^0_{A_2[\,]m} = n_{A'_1[\,]n} + n_{[\,]m}\left(x_{A_2[\,]m} + x_{A'_1}\right) \quad (9)$$

sau:

$$x^0_{A_2[\,]m} = \dot{x}_{A'_1[\,]n} + \dot{x}_{[\,]m}\left(x_{A_2} + x_{A'_1}\right)$$

Prin $n^0_{[\,]m}$ şi $x^0_{A_1[\,]m}$ se poate înţelege fie cantitatea de fază $\left[A_1 + A''_1\right]_m$ şi fracţia molară a componentului A_1 în această fază, fie cantitatea de fază $[A_1 + A_2 + A'']_m$ şi fracţia molară a componentului A_1 în această fază. Dacă se măsoară mărimile $x_{A_1[\,]m}$ şi $x_{A'_1[\,]m}$, de exemplu la ieşirea masei de reacţie dintr-un reactor, se calculează mărimea $x_{A_2[\,]m}$ prin intermediul relaţiei sale de definiţie, obţinută cu datele din tabela 1 şi, cu ajutorul relaţiilor (7), (8) şi (9), se determină compoziţia fazică, respectiv mărimile $\dot{x}_{A'_1[\,]m}$ şi $\dot{x}_{[\,]m}$. În acest mod, utilizînd relaţiile din tabela 1 şi efectuînd un număr minim de determinări experimentale ale componentelor dintr-o singură fază, se obţine compoziţia chimică şi fazică a masei de reacţie la ieşirea din reactor. În cazul în care se urmăreşte obţinerea compoziţiei chimice şi fazice corespunzătoare desfăşurării procesului la echilibru, procesul considerat se reprezintă pe diagramele de echilibru corespunzătoare, valorile concentraţiilor de echilibru preluîndu-se direct de pe diagrame.

2. Variante ale metodei generale folosite în calculul echilibrului

Pe diagramele de echilibru, componentele se simbolizează, iar concentraţiile se exprimă în diferite moduri şi, în consecinţă, trebuie transformate şi ecuaţiile de bilanţ. Astfel, în cazul folosirii diagramelor cuaternare de dublu schimb, ecuaţiile (1), (2) şi (3) se scriu sub următoarea formă:

$$[AM]_s + [BN]_s + [\mathrm{H_2O}]_l \rightarrow [BM]_s + [AM + BM + BN + AN + \mathrm{H_2O}]_l \quad (10)$$

$$AM + BN \rightleftarrows BM + AN \quad (11)$$

$$BM_{[\,]_l} \rightleftarrows BM_{[\,]_s} \quad (12)$$

În continuare, folosind aceeaşi metodă, se obţin ecuaţiile de bilanţ din tabela 2 a. Întrucît pe diagrama sistemelor cuaternare de dublu schimb compoziţia se exprimă prin intermediul mărimilor definite prin relaţiile (13):

$$x_{A-} = \frac{n_{A-}}{n_{SA[\,]_l}} \; ; \; x_{M+} = \frac{n_{M+}}{n_{SA[\,]_l}} \; ; \; x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{SA[\,]_l}} \quad (13)$$

$$n_{SA[\,]_l} = n_{A^-} + n_{B^-} = n_{T[-]} = n_{M^+} + n_{N^+} = n_{T[+]} = n_{AM[\,]_l} + n_{BN[\,]_l} + n_{AN[\,]_l} + n_{BM[\,]_l}$$

aceste ecuaţii de bilanţ se aduc la forma indicată în tabela 2 b.

Tabela 2

1. *Bilanțul componentelor*

Componente	a	Componente	b
AM	$n_{AM[\,]_l} = n_{AM[\,]_l}$	A^-	$n_{A^-} = n^0_{A^-} = n_{SA[\,]_l} \cdot x_{A^-}$
BN	$n_{BN[\,]_l} = n^0_{BN} - n^0_{AM} + n_{AM[\,]_l}$	B^-	$n_{B^-} = n^0_{B^-} - n_{BM[\,]_s} = n_{SA[\,]_l} \cdot x_{B^-}$
H_2O	$n_{H_2O[\,]_l} = n^0_{H_2O}$	H_2O	$n_{H_2O[\,]_l} = n^0_{H_2O} = n_{SA[\,]_l} \cdot x_{H_2O}$
BM	$n_{BM[\,]_l} = n_{BM[\,]_l}$	M^+	$n_{M^+} = n^0_{M^+} - n_{BM[\,]_s} =$
	$n_{BM[\,]_s} = n^0_{AM} - n_{AM[\,]_l} - n_{BM[\,]_l}$		$= n^0_{SA} \cdot x^0_{M^+} - n_{BM[\,]_s} = n_{SA[\,]_l} \cdot x_{M^+}$
AN	$n_{AN[\,]_l} = n^0_{AM} - n_{AM[\,]_l}$	N^+	$n_{N^+} = n^0_{N^+} = n_{SA} \cdot x_{N^+}$

2. *Bilanțul fazelor*

$[\,]_l$	$n_{[\,]_l} = n^0_{BN} + n^0_{H_2O} + n_{AM[\,]_l} + n_{BM[\,]_l}$	$n_{[\,]_l} = n^0_{A^-} + n^0_{B^-} + n_{H_2O} - n_{BM[\,]_s}$
$[\,]_s$	$n_{[\,]_s} = n^0_{AM} - n_{AM[\,]_l} - n_{BM[\,]_l}$	$n_{[\,]_l} = n_{BM[\,]_s}$

3. *Bilanțul total*

$$n^0_{AM} + n^0_{BM} + n^0_{H_2O} = n_{BM[\,]_s} + n_{[\,]_l}\left(x_{AM[\,]_l} + x_{AN[\,]_l} + x_{BN[\,]_l} + x_{BM[\,]_l} + x_{H_2O[\,]_l}\right)$$

$$n^0_{AM} + n^0_{BM} + n^0_{H_2O} = n_{BM[\,]_s} + n_{SA[\,]_l}\left[x_{A^-} + x_{B^-}\left(+ x_{M^+} + x_{N^+}\right) + x_{H_2O[\,]_l}\right]$$

Pe baza datelor din tabela 2, se poate desprinde regula simplă pentru determinarea compoziției fazice în sistemele cuaternare cu dublu schimb, și anume: se scrie ecuația de bilanț al fazelor:

$$n^0 = n_{[\,]_s} + n_{[\,]_l}$$

sub forma:

$$n^0_{AM} + n^0_{BN} + n^0_{H_2O} = n_{BM[\,]_s} + n_{SA[\,]_l}\left[x_{A^-} + \right.$$

$$\left. + x_{B^-}\left(+ x_{M^+} + x_{N^+}\right) + x_{H_2O[\,]_l}\right],$$

iar ecuațiile de bilanț ale componentelor se deduc direct din această ecuație:

$$n^0_{A^-} = n_{SA[\,]_l} \cdot x_{A^-} \; ; \quad n^0_{M^+} = n_{BM[\,]_s} + n_{SA[\,]_l} \cdot x_{M^+}$$

$$n^0_{B^-} = n_{BM[\,]_s} + n_{SA[\,]_l} \cdot x_{B^-} \; ; \quad n^0_{N^+} = n_{SA[\,]_l}\, x_{N^+}$$

$$n_{H_2O} = n_{SA[\,]_l} \cdot x_{H_2O[\,]_l}$$

Această regulă rămîne valabilă, cu simplificările corespunzătoare, chiar și în cazul proceselor fizice de separare a unei faze noi. În tabela 3 sînt indicate, prin ecuațiile caracteristice corespunzătoare, astfel de procese fizice în sisteme binare, ternare, cuaternare și cu cinci componente, precum și sistemul de ecuații necesare pentru calculul compoziției fazice.

Evident, în cazul calculelor la echilibru, compozițiile chimice se citesc pe diagrame.

Datele prezentate arată că metoda elaborată în această lucrare, pentru descrierea procesului de amestecare moleculară-reacție-formare și creștere de germeni, din punct de vedere stoichiometric, reprezintă o metodă generală care permite rezolvarea simplă a bilanțului componentelor și fazelor. În același timp, metoda se poate utiliza și pentru procesele fizice corespunzătoare. Mărimile utilizate în relații sînt acelea care, în mod obișnuit, se obțin direct, prin experiență, sau se citesc direct de pe diagramele de echilibru.

Notații

$A_1, A_2, \ldots$ — reactant
$A'_1, A'_2, \ldots$ — produs de reacție
A'' — inert
$AM, AN, BM, BN, CM\ DM$ — componente
A^-, B^- — anioni
M^+, N^+ — cationi
m — masă, kg
n — număr de moli
x_{Ai} — fracția molară a componentului Ai
$\bar{x}_{Ai}$ — fracție sau raport masic al componentului Ai
$\dot{x}$ — raport molar al fazei
$\dot{x}_{Ai}$ — raport molar al componentului
$\gamma_{Ai}, \gamma_{[\,]m}$ — grad de transformare al componentului A_1, respectiv al fazei m.

Tabela 3

1. *Sisteme binare : AM — H_2O*

Ecuația caracteristică a procesului:

$$[AM + H_2O]_l \rightarrow AM[\,]_s + [AM + H_2O]_l$$

Ecuațiile de bilanț:

$$m^0_{AM} + m^0_{H_2O} = m_{AM[\,]_s} + m_{[\,]_l}\left(\bar{x}_{AM} + \bar{x}_{H_2O}\right)$$

$$m^0_{AM} = m_{AM[\,]_s} + m_{[\,]_l}\,\bar{x}_{AM[\,]_l}$$

$$m^0_{H_2O} = m_{[\,]_l} \cdot \bar{x}_{H_2O[\,]_l}$$

2. *Sisteme ternare : AM — BM — H_2O*

Ecuația caracteristică a procesului:

$$[AM + BM + H_2O]_l \rightarrow [AM]_s + [AM + BM + H_2O]_l$$

Ecuațiile de bilanț:

$$m^0_{AM} + m^0_{BM} + m^0_{H_2O} = m_{AM[\,]_s} + m_{[\,]_l}\left(\bar{x}_{AM} + \bar{x}_{BM} + \bar{x}_{H_2O}\right)$$

$$m^0_{AM} = m_{AM[\,]_s} + m_{[\,]_l} \cdot \bar{x}_{AM[\,]_l}$$

$$m^0_{BM} = m_{[\,]_l} \cdot \bar{x}_{BM[\,]_l}$$

$$m^0_{H_2O} = m_{[\,]_l} \cdot \bar{x}_{H_2O[\,]_l}$$

3. *Sisteme cuaternare : AM — BM — CM — H_2O*

Ecuația caracteristică:

$$[AM + BM + CM + H_2O]_l \rightarrow [AM]_s + [AM + BM + CM + H_2O]_l$$

$$m^0_{AM} + m^0_{BM} + m^0_{CM} + m^0_{H_2O} = m_{AM[\,]_s} + m_{SA}\left(\bar{x}_{AM} + \bar{x}_{BM} + \bar{x}_{CM} + \bar{x}_{H_2O}\right)$$

sau:

$$m^0_{SA}\left(\bar{x}^0_{AM} + \bar{x}^0_{BM} + \bar{x}^0_{CM} + \bar{x}^0_{H_2O}\right) = m_{AM[\,]_s} + m_{SA}\left(\bar{x}_{AM} + \bar{x}_{BM} + \bar{x}_{CM} + \bar{x}_{H_2O}\right)$$

$$m^0_{SA} \cdot \bar{x}^0_{AM} = m^0_{AM} = m_{AM[\,]_s} + m_{SA} \cdot \bar{x}_{AM}$$

$$m^0_{BM} = m^0_{SA} \cdot \bar{x}^0_{BM} = m_{SA} \cdot \bar{x}_{BM}$$

$$m^0_{CM} = m^0_{SA} \cdot \bar{x}^0_{CM} = m_{SA} \cdot \bar{x}_{CM}$$

$$m^0_{H_2O} = m^0_{SA} \cdot \bar{x}^0_{H_2O} = m_{SA} \cdot \bar{x}_{H_2O}$$

4. *Sisteme cu cinci componente : AM — BM — CM — DM — H_2O*

Ecuația caracteristică:

$$[AM + BM + CM + DM + H_2O]_l \rightarrow [AM]_s + [AM + BM + CM + DM + H_2O]_l$$

$$m^0_{AM} + m^0_{BM} + m^0_{CM} + m^0_{DM} + m^0_{H_2O} = m_{AM[\,]_s} + m_{SA_T}\left(\bar{x}_{AM} + \bar{x}_{BM} + \bar{x}_{CM} + \bar{x}_{DM} + \bar{x}_{H_2O}\right)$$

sau:

$$m^0_{SA_T}\left(\bar{x}^0_{AM} + \bar{x}^0_{BM} + \bar{x}^0_{CM} + \bar{x}^0_{DM} + x^0_{H_2O}\right) = m_{AM[\,]_s} + m_{SA_T}\left(\bar{x}_{AM} + \bar{x}_{BM} + \bar{x}_{CM} + \bar{x}_{DM} + \bar{x}_{H_2O}\right)$$

$$m^0_{AM} = m^0_{SA_T} \cdot \bar{x}^0_{AM} = m_{AM[\,]_s} + m_{SA_T} \cdot \bar{x}_{AM}$$

$$m^0_{BM} = m^0_{SA_T} \cdot \bar{x}^0_{BM} = m_{SA_T} \cdot \bar{x}_{BM}$$

$$m^0_{CM} = m^0_{SA_T} \cdot \bar{x}^0_{CM} = m_{SA_T} \cdot \bar{x}_{CM}$$

$$m^0_{DM} = m^0_{SA_T} \cdot \bar{x}^0_{DM} = m_{SA_T} \cdot \bar{x}_{DM}$$

$$m^0_{H_2O} = m^0_{SA_T} \cdot \bar{x}^0_{H_2O} = m_{SA_T} \cdot \bar{x}_{H_2O}$$

$\bar{x}_{AM}$, $\bar{x}_{BM}$, $\bar{x}_{CM}$, $\bar{x}_{DM}$, $\bar{x}_{H_2O}$ reprezintă rapoarte masice între componente și suma sărurilor anhidre.

Indici

[ ] — faza
o — condiţia iniţială
01, 02 etc. — faza iniţială pentru procesul descris prin ecuaţia (1), (2) etc.
T — total
m, *n* — starea de agregare
s, *l* — solid, lichid
SA — săruri anhidre

Bibliografie

1. Calistru, C. şi Leonte, C. Stoichiometria proceselor chimice industriale. I. Bilanţurile de materiale în procesul chimic industrial tip dizolvare-reacţie. Buletinul Inst.politehnic din Iaşi, XIX (XXIII), fasc. 3—4 secţia II, Chimie, 1973.
2. Kaşkarov, O. D., Graficeskie rascetî solevîh sistem, Goshimizdat, 1960, p. 76.
3. Jänecke, E., Z. anorg. Chemie, **20**, 1907, p. 1559.
4. Viktorov M. M., Graficeskie rascetî v tehnologii mineralnîh vescestv, Goshimizdat, 1954, p. 99.
5. Viktorov M. M., Graficeskie rascetî v tehnologii neorganiceskii veşcestv, Izdatelstvo Himia, Leningrad, 1972, p. 94.
6. Calistru, C. Leonte C. Tehnologia substanţelor anorganice Ed. didactică şi pedagogică Bucureşti, 1972.

◇ ◇ ◇

Recenzie

C. LUCA: „***p*H-ul şi aplicaţiile lui**" Ed. tehnică, Bucureşti, 1973

Reeditarea lucrării „*p*H-ul şi aplicaţiile lui", într-o formă mult îmbunătăţită faţă de prima ediţie, are o deosebită semnificaţie, fiind utilă în rezolvarea din punct de vedere teoretic şi practic a numeroase probleme de chimie analitică, de sinteză chimică şi de chimie aplicată.

Această ediţie cuprinde o tratare detaliată a echilibrelor chimice cu transfer de protoni sau electroni, capitol introductiv inexistent în ediţia anterioară şi care uşurează înţelegerea ulterioară a întregului material cuprins în lucrare. În acest capitol sînt tratate la nivel superior, noţiunile generale de acid şi bază, reacţiile între acestea, concentraţia ionilor de hidrogen (H_3O^+) în soluţiile de acizi, baze şi săruri, incluzînd şi modul de calcul al *p*H-ului, soluţii tampon, reacţii între oxidanţi şi reducători, tăria acestora, precum şi potenţialul redox.

Partea teoretică generală tratează, de asemenea, noţiunile de termodinamică electrochimică şi măsurările stato-potenţiometrice cu celule cu şi fără difuziune. Un capitol amplu tratează aspectele teoretice şi practice de măsurare a *p*H-ului, în special prin metode potenţiometrice, cu o descriere amănunţită a electrozilor folosiţi în aceste măsurători. Măsurarea *p*H-ului prin metode colorimetrice este descrisă succint deoarece în prezent acestea sînt utilizate din ce în ce mai rar şi numai în lipsa aparaturii potenţiometrice, care prezintă o precizie mult mai ridicată.

În acelaşi capitol sînt prezentate proprietăţile soluţiilor tampon, influenţa sărurilor neutre asupra *p*H-ului soluţiilor tampon, soluţii şi amestecuri tampon utilizate pentru reglarea *p*H-ului unor soluţii, cît şi pentru etalonarea aparatelor de măsură a *p*H-ului.

Pentru completare se vorbeşte despre măsurarea tensiunii electromotoare şi ale *p*H-ului şi se prezintă cîteva tipuri de *p*H-metre, cuprinzînd şi descrierea unor tipuri mai noi de aparate de laborator folosite în măsurările de *p*H.

Un capitol important se ocupă de modul de măsurare a aciditătii în medii neapoase şi parţial apoase, prin *p*H subliniindu-se diferenţa fundamentală între proprietăţile acide sau bazice ale unei substanţe în dizolvanţi diferiţi. De asemenea este analizat domeniul de utilizare a electrozilor în medii neapoase şi parţial apoase, avînd în vedere că potenţialul acestora se modifică cu înlocuirea dizolvantului. Mult mai amplu ca în ediţia precedentă sînt tratate aplicaţiile *p*H-ului în diferitele domenii ale chimiei, avînd în vedere că *p*H-ul este considerat un important parametru în procesele de laborator sau industriale. După tratarea teoretică a influenţei *p*H-ului asupra proceselor electrochimice şi trasarea diagramei potenţial — *p*H, sînt prezentate aplicaţiile practice şi utilizarea diagramelor potenţial — *p*H în procesele de coroziune a metalelor, electrodepuneri, depunerei chimice şi procese de complexare.

Un ultim capitol se referă la înregistrarea, controlul şi reglarea automată a *p*H-ului în industrie, cu descrierea schematică a cîtorva tipuri de instalaţii de acest gen.

Pentru înţelegerea corectă a noţiunii de *p*H, s-a subliniat faptul că în realitate prin H^+ se înţelege ionul H_3O^+, numit hidroniu şi că în toate reacţiile care au loc cu transfer de protoni, aceştia nu se pot găsi liberi, ci sînt solvataţi cu cel puţin o moleculă de dizolvant.

De asemenea, aplicaţiile practice ale *p*H-ului în diferite domenii au fost tratate şi discutate pe baza unui criteriu comun, şi anume: diagrama potenţial — *p*H, care s-a dovedit deosebit de utilă în simplificarea redării unui ansamblu de situaţii.

Exemplele cuprinse la capitolul respectiv ilustrează utilitatea directă a diagramelor potenţial — *p*H.

Trebuie subliniată, de asemenea, completarea adusă ediţiei actuale prin descrierea unor tipuri noi de aparate de laborator folosite în măsurătorile de *p*H, aparate care intră în dotarea actuală a multor laboratoare din ţară.

Bibliografia indicată la fiecare capitol, completată faţă de ediţia precedentă, constituie o bază de plecare şi un ajutor în documentarea celor ce lucrează în acest domeniu.

Lucrarea se adresează specialiştilor din institutele de cercetări şi din industrie, celor care efectuează practic măsurători de *p*H, biologilor, biochimiştilor, agrochimiştilor, precum şi cadrelor didactice şi studenţilor facultăţilor de chimie şi înrudite.

Cartea reprezintă o tratare la nivel superior a aspectelor teoretice şi practice ale măsurătorilor de *p*H, constituind o lucrare de bază pentru cei ce lucrează în acest domeniu, o lucrare care permite aprofundarea acestei părţi a chimiei analitice, precum şi reactualizarea cunoştinţelor privind *p*H-ul şi aplicaţiile lui. Se cuvine să amintim că Editura tehnică a reuşit să asigure publicarea unei lucrări valoroase în condiţii grafice apreciate de specialişti.

MARINA ZUGRĂVESCU

* * *

V. I. Robu şi G. Sburlea*

Echilibrul în sistemul lichid *n*-pentan-H_2S-MEA

Desulfurarea fracţiunilor propan-propilenă, butan-butilenă sau a fracţiunii globale C_3—C_5 prezintă o deosebită importanţă în industria petrochimică, datorită faptului că, hidrogenul sulfurat prezent în aceste fracţiuni este corosiv, iar, pe de altă parte, în procesele de chimizare a acestor fracţiuni concentratia de hidrogen sulfurat admisă este foarte mică (de ordinul p.p.m.).

Conţinutul de H_2S în aceste fracţiuni variază în limite destul de largi, în funcţie de materia primă şi tehnologia prin care au fost obţinute, ajungînd pînă la 30g H_2S/Nm^3.

Desulfurarea acestor fracţiuni se poate face prin absorbţie, cînd fracţiunile sînt în fază de gaz, sau prin extracţie, cînd fracţiunile se află în fază lichidă. Mai poate fi menţionată desulfurarea cu ajutorul sitelor moleculare, dar aceasta prezintă importanţă doar pentru finisarea fracţiunilor desulfurate (reducerea conţinutului de H_2S la p.p.m.).

În literatură [1, 2, 4, 5] sînt prezentate procedee de desulfurare atît prin absorbţie, cît şi prin extracţie lichid-lichid.

Desulfurarea se poate efectua, fie în sistem neregenerativ (cu soluţii de NaOH), fie în sistem regenerativ (cu soluţii de carbonat de sodiu, fosfat tripotasic, dietanolamină, monoetanolamină etc.). O importanţă deosebită prezintă procedeele regenerative atît în cazul în care tehnologia luată în considerare este absorbţia, cît şi în cazul aplicării procesului de extraţie lichid-lichid.

În procedeele regenerative (atît prin absorbţie, cît şi prin extracţie lichid-lichid), soluţia folosită ca agent de desulfurare este regenerată într-o coloană de desorbţie (stripare cu abur), de preferinţă sub vid (pentru a reduce consumul de abur), echipată cu un număr corespunzător de talere, pentru a obţine o concentraţie remanentă acceptabilă a agentului de desulfurare regenerat.

Pentru proiectarea sau, mai bine spus, pentru stabilirea parametrilor tehnologici ai instalaţiilor de desulfurare, sînt necesare relaţiile de echilibru sau curbele de repartiţie a hidrogenului sulfurat între fracţiunile de hidrocarburi şi agentul de desulfurare luat în considerare.

În literatură [2, 4] se găsesc suficiente date de echilibru în ceea ce priveşte procedeele de absorbţie, date care permit proiectarea unor astfel de sisteme pentru diverşi agenţi de desulfurare pentru care sînt date relaţiile de echilibru (soluţii de fosfat tripotasic, soluţii de DEA şi MEA de diverse concentraţii etc.).

* Institutul de petrol şi gaze.

Referitor la procedeele de extracţie lichid-lichid, în literatură sînt relativ puţine date de echilibru. Se pot menţiona datele de echilibru privind desulfurarea fracţiunii C_3—C_4, lichide cu soluţii de dietanolamină [5] şi desulfurarea benzinelor şi a fracţiunii propan-propilenă cu soluţii de fosfat tripotasic [1].

În lucrarea de faţă sînt prezentate relaţiile de echilibru în sistemul lichid-lichid *n*-C_5-H_2S-MEA, obţinute pe cale experimentală.

Determinarea relaţiilor de echilibru

Curbele de repartiţie a H_2S între nC_5 şi soluţia de MEA au fost determinate pentru concentraţii ale soluţiei de 5, 15 şi 25% MEA, la temperatura de 35°C. Pentru obţinerea punctelor de echilibru ale fiecărei curbe din figura 1, s-a procedat în felul următor: într-un vas barbator cu placă poroasă G_1, termostatat la 35°C, s-a introdus o cantitate de normal pentan care s-a saturat cu hidrogen sulfurat preparat într-un aparat Kipp. Pentanul saturat cu H_2S a fost introdus în mai multe vase de echilibru, prevăzute cu dop de cauciuc şi sistem de etanşare, în care s-au introdus cantităţi diferite de soluţie apoasă de MEA de concentraţie dată. Vasele de echilibru au fost termostatate la 35°C şi agitate pînă la atingerea echilibrului (circa 2 ore), după care, cu ajutorul a două seringi, prin dopul de cauciuc, s-au luat probe atît din faza organică (nC_5), cît şi din faza apoasă de monoetanolamină, probe în care s-a determinat concentraţia de H_2S exprimată în mg H_2S/ml nC_5 (Y) şi, respectiv, mg H_2S/ml soluţie MEA (X).

Analiza hidrogenului sulfurat în cele două faze s-a făcut după metodele indicate în literatură [3]. Astfel, probele conţinînd H_2S s-au introdus în vase Erlenmeyer cu dop rodat, conţinînd soluţie de acetat de cadmiu 10% acidulată cu acid acetic, hidrogenul sulfurat fiind legat sub formă de sulfură de cadmiu. S-a adăugat apoi soluţie de iod 0,1 N în exces şi s-a titrat excesul de iod cu tiosulfat de sodiu 0,1 N în prezenţa amidonului ca indicator. Reacţiile sînt următoarele:

$$Cd(CH_3COO)_2 + H_2S \rightarrow CdS + 2CH_3COOH$$

$$CdS + J_2 \rightarrow CdJ_2 + S$$

$$J_2 + Na_2S_2O_3 \rightarrow 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$$

Pentru a verifica reproductibilitatea datelor, s-a saturat cu H_2S, în acelaşi vas barbotor, şi soluţia de MEA de concentraţie dată. Apoi, în vasele de echi-

Tabela 1

Soluție MEA 5%	X $\frac{mg.H_2S}{ml.sol.MEA}$	4,36	6,56	9,32	13,64	16,22	18,42	19,51	20,8	21,9	22,25
	Y $\frac{mg.H_2S}{ml.nC_5}$	0,0082	0,0113	0,0323	0,107	0,193	0,303	0,408	0,614	0,918	1,127
Soluție MEA15%	X $\frac{mg.H_2S}{ml.sol.MEA}$	8,53	9,82	13,72	16,23	21,35	28,41	34,7	38,22	41,3	44,43
	Y $\frac{mg.H_2S}{ml.nC_4}$	0,0108	0,0178	0,0283	0,0382	0,068	0,127	0,253	0,374	0,562	1,110
Soluție MEA25%	X $\frac{mg.H_2S}{ml.sol.MEA}$	7,27	10,22	14,83	22,15	31,77	40,3	42,2	52,53	63,10	70,25
	Y $\frac{mg.H_2S}{ml.nC_5}$	0,0086	0,0103	0,0189	0,0430	0,0955	0,175	0,194	0,381	0,688	1,106

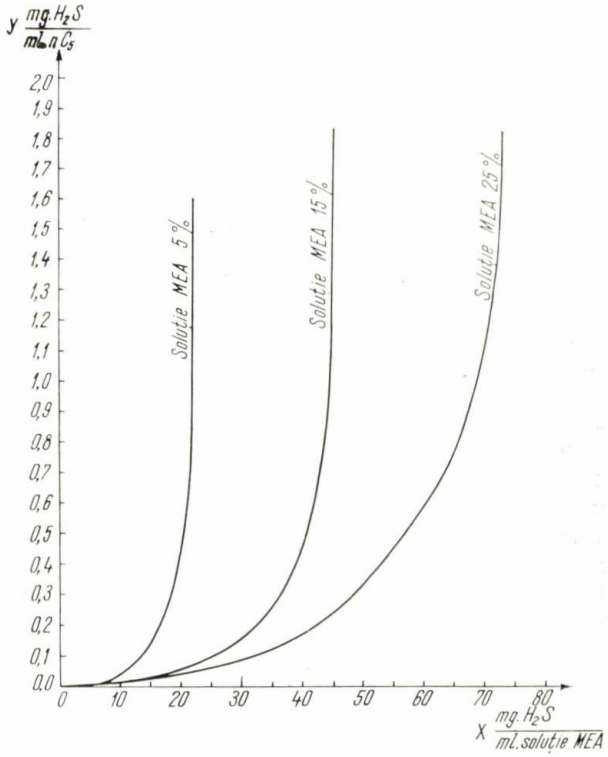


Fig. 1.

libru, în care s-au introdus cantități diferite de nC_5, s-a adăugat soluția MEA saturată cu H_2S, după care vasele au fost etanșate, termostatate la 35°C și menținute sub agitare pînă la atingerea echilibrului.

S-au luat probe atît din faza organică, cît și din faza apoasă de amină și s-a determinat concentrația în hidrogen sulfurat a acestora. Concentrațiile de H_2S în cele două faze la echilibru, exprimate în mg H_2S/ml nC_5 (Y) și mg H_2S/ml soluție MEA (X), se suprapun valorilor calculate, în cazul în care pentru efectuarea echilibrelor s-a utilizat normal pentan saturat cu H_2S.

Pe baza prelucrării datelor de echilibru obținute experimental prin metoda arătată, s-au construit curbele de echilibru în sistemul lichid-lichid normal pentan-H_2S-soluție MEA, pentru concentrații ale soluției de MEA de 5, 15 și 25%. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1, iar grafic, în figura 1.

Bibliografie

1. Brounștein, B. I. ș.a. Protesî i apparatî neftehimicescoi tehnologhii, Vipusc 5, Gostoptehizdat, Leningrad, 1962.
2. Koul, A. L. și Riesenfeld, F. S., Gaz Purification, Mc. Grow Hill New York, 1960.
3. Liteanu, C. Chimie analitică contitativă, Ed. tehnică, București 1959.
4. Robu, I. V., Procese și aparate de separare în industria petrolului și petrochimiei. Ed. didactică și pedagogică, București 1968.
5. Robu, I. V. și Condurățeanu, F., Buletinul I.P.G.G., **8**, București, 1971.

I. Curievici,* A. Segal**

Contribuții la studiul analitic al transferului de căldură la curgerea turbulentă a unui amestec gaz-solid prin conducte circulare

Interesul deosebit stîrnit de folosirea ca agent termic în instalațiile industriale a amestecului gaz-solid [1, 2] a dus la apariția multor lucrări în care se pun la punct metodele experimentale sau se studiază analitic fenomenele ce au loc. O amplă monografie consacră acestui subiect C. A. Depew și T. J. Kramer în Advances in Heat Transfer [3].

Dificultățile care apar în studiul analitic al problemei sînt, în primul rînd, de ordin hidrodinamic. Într-adevăr, în curgerea turbulentă a unei suspensii gaz-solid, aprecierea mișcărilor locale ale suspensiei este extrem de dificilă, ceea ce influențează evaluarea distribuției particulelor în secțiune, a alunecării între faze ș.a. Studiile experimentale și teoretice ale lui Kramer și Depew [4, 5] lămuresc o serie de aspecte, ca, de exemplu, diferența dintre vitezele particulelor și a gazului, distribuția particulelor în secțiune, dar fiecare din acestea este luată în considerare separat, cu neglijarea celorlalte.

Datorită acestor dificultăți și a altora, modelele matematice folosite în studiul analitic al acestei probleme au cuprins o serie de simplificări și, ca urmare, estimările teoretice sînt neconcordate cantitativ cu rezultatele experimentale, devenind uneori cu totul nesatisfăcătoare, chiar calitativ [6, 7, 8].

În această lucrare, se analizează ipotezele folosite în construirea unui model fizic adecvat, de a indica limitele în care ele pot fi luate în considerare și de a modifica unele ipoteze, în vederea apropierii de realitate.

Calculele au fost făcute pe baza determinărilor experimentale ale lui Depew [9].

1. **Modelul fizic**

Se consideră o conductă circulară verticală, avînd diametrul $D = 2r_0$, parcursă de un curent de gaz de densitate ρ_g, căldură specifică c_g și debit W_g, care antrenează particule solide cu densitatea ρ_p, căldură specifică c_p, diametrul $d = 2R$ și debitul W_p. Se definește concentrația medie $\bar{c}$ ca fiind raportul între volumul total al particulelor și volumul total al suspensiei. În cazul experimental studiat, se poate admite $\bar{c} \ll 1$.

De la început, se pot face următoarele ipoteze raționale asupra procesului studiat:

A. *Curgerea amestecului gaz-solid este complet dezvoltată în secțiunea de măsură.*

B. *Particulele solide și gazul au aceeași temperatură la intrarea în secțiunea de măsură.*

Ipotezele *A* și *B* constituie, de fapt, condiții impuse experienței și pot fi realizate destul de ușor.

Admițînd o oarecare eroare, se poate presupune că:

C. *Proprietățile fizice ale fluidului rămîn invariabile.*

D. *Disipația vîscoasă este neglijabilă.*

E. *Deoarece particulele sînt sfere omogene cu diametre micronice, se poate neglija variația locală a temperaturii în interiorul lor.*

În continuare, se analizează hidrodinamic procesul, avînd în vedere condițiile în care se pot face ipoteze ce ar simplifica calculele ulterioare.

După Fortier [10] diferența dintre vitezele medii ale fluidului și ale particulelor este dată de relația:

$$\vec{v}_g - \vec{v}_p = \frac{Q}{18}\left(\frac{\rho_p}{\rho_g} - 1\right)\frac{d^2}{\nu}\vec{\gamma}_e \qquad (1)$$

unde:

$\vec{v}_g$ și $\vec{v}_p$ sînt vectorii vitezelor gazului și particulelor, de componente (u_g, v_g, w_g), respectiv (u_p, v_p, w_p);

$\vec{\gamma}_e$ — accelerația de antrenare a materialului solid în gaz, considerată mică, în raport cu valoarea medie a pătratului fluctuației de accelerare a suspensiei;

Q — un număr subunitar, care este funcție de numărul Reynolds Ré al curgerii gazului, în raport cu particulele $\text{Ré} = \frac{v_r \cdot d}{\nu}$. Se admite că $Q = 1$ pentru $\text{Ré} < 1$ și $\bar{c} \ll 1$.

Valoarea pătratică medie a diferențelor dintre fluctuațiile vitezelor fluidului u'_g și ale particulelor u'_p este [10]:

$$\sqrt{\overline{(u'_g - u'_p)^2}} = \frac{P}{18}\left(\frac{\rho_p}{\rho_g} - 1\right)\frac{d^2}{\nu\tau}\sqrt{\overline{u'^2_g}} \qquad (2)$$

în care:

P este un număr subunitar, dar care se poate lua egal cu unitatea, dacă $d \ll \lambda$ (λ reprezintă lungimea de corelare legată de timpul de corelare τ prin relația $\lambda = \tau\overline{u_s}$).

* Institutul politehnic — Iași.
** Centrul de cercetării tehnice și fizice — Iași

În condițiile experiențelor studiate, se va presupune că se poate scrie:

$$u = \bar{u} + u'; \quad v = v'; \quad w = w' \tag{3}$$

relații valabile atît pentru gaz, cît și pentru particule.

Astfel, prin (3) s-a admis că:

F. *Viteza medie în direcția axială este independentă de poziția unghiulară, iar viteza medie radială este nulă*

Presupunînd că proiecția accelerației de antrenare în direcția O_z este de ordinul $\gamma_e = \frac{u_*^2}{\gamma} \pm g$, relația (1) se poate scrie:

$$\bar{u}_g - \bar{u}_p = \frac{Q}{9}\left(\frac{\rho_p}{\rho_g} - 1\right)\frac{d^2}{\nu}\left(\frac{u_*^2}{D} \pm \frac{g}{2}\right) = V \tag{4}$$

Aici u_* reprezintă viteza de frecare definită prin $u_* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho_s}}$, iar g reprezintă accelerația gravitației. Se consideră semnele plus sau minus, după cum mișcarea este ascendentă sau descendentă.

Este evident că, pentru a se putea considera că particulele urmează fluidul, pe lîngă condiția ca diferența dintre viteze să fie foarte mică, $V \ll 1$, este necesar ca și diferența dintre fluctuațiile particulelor și gazului să fie neglijabilă.

Un calcul simplu arată că, în cazul $Re = 10^4 \ldots 4 \cdot 10^4$ și $d = 3\mu$, pentru ca particulele să urmeze fluidul, este necesar ca diametrul conductei să fie mai mare de 75 mm [11]. Literatura existentă nu menționează astfel de condiții de lucru. Într-adevăr, cele mai mari conducte utilizate de experimentatori au diametrul $\leqslant$ 50 mm. Astfel, se consideră că:

G. *Între viteza gazului și a particulelor există o diferență dată prin relația (4)*

Studiul distribuției particulelor solide pe secțiunea transversală a conductei constituie, de asemenea, o problemă dificilă. În studiile analitice efectuate, cea mai mare parte a cercetătorilor presupun, pentru simplificare, o concentrație uniformă a particulelor pe secțiune, dar rezultatele obținute printr-o astfel de ipoteză sînt departe de a fi satisfăcătoare.

În analiza caracteristicilor curgerii suspensiei, efectuată de Kramer și Depew [4] în secțiunea de curgere apar forțe radiale care determină o distribuție neuniformă. Plecînd de la estimări asupra mărimii forțelor care acționează asupra particulelor, Kramer și Depew conchid că forța dominantă este dată de un gradient static de presiune pe direcția radială și stabilesc o variație a concentrației particulelor în secțiune.

Fortier [10] arată că, dacă se iau în considerare numai forțe mecanice care acționează asupra particulelor, se obține relația:

$$c_1 = c_0 e^{2QM} \tag{5}$$

$$M = \frac{1}{16}\left(\frac{\rho_p}{\rho_g} - 1\right)\left(\frac{d}{D}\right)^2 \mathrm{Re} \tag{6}$$

unde:

c_1 fiind concentrația pe axa conductei și

c_0 — concentrația în apropierea peretelui

$$\left(\text{la } y = r_0 - r = \frac{30\nu}{u_*} \text{ sau: } y^+ = \frac{yu_*}{\nu} = 30\right).$$

În condițiile experimentale studiate, relația (5) implică o creștere relativ mică (0,4%) de la perete spre axul conductei care, în orice caz, nu se găsește în corelație cu datele experimentelor lui Soo și alții [12].

Se presupune o distribuție a particulelor în secțiune, de tipul:

$$n_p = n_0\left[1 + \delta\left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^\beta\right] \tag{7}$$

n_0 fiind o constantă care rezultă din condiția ca numărul mediu de particule în secțiune să fie N:

$$N = \frac{2n_0}{r_0^2}\int_0^{r_0}\left[1 + \delta\left(1 - \frac{x}{r_0}\right)^\beta\right]x\,dx,$$

ceea ce dă:

$$n_p = N\left[1 + \frac{2\delta}{(\beta+1)(\beta+2)}\right]^{-1}\left[1 + \delta\left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^\beta\right] \tag{8}$$

În relația (8) δ reprezintă un coeficient care se determină experimental. Experiența arată că o relație de tipul (8) este valabilă pentru $Re \leqslant 2 \cdot 10^4$, după care relația de distribuție devine:

$$n_p = N\left[1 + \frac{2\delta'}{\beta+1}\right]\left[1 + \delta'\left(\frac{r}{r_0}\right)^\beta\right] \tag{8'}$$

În acest caz, concentrația particulelor este mai mare către perete.

În consecință, se va admite că:

H. *Particulele sînt distribuite în secțiunea conductei după o lege de tipul (8)*

S-au stabilit, așadar, pînă aici, ipoteze pentru condițiile inițiale A,B, privitoare la proprietățile fizice ale amestecului C, D, E și referitoare la hidrodinamica amestecului gaz-solid F,G,H.

Pentru a completa modelul fizic, este necesar să se stabilească ipoteze asupra condițiilor termice în care are loc schimbul de căldură. Se va presupune că:

I. *Se neglijează orice efect de radiație*

Într-adevăr, temperaturile la care s-au efectuat cea mai mare parte a experiențelor nu sînt prea ridicate, astfel încît ipoteza I este admisibilă.

J. *Transferul de căldură între amestecul gaz-solid și pereți se face exclusiv radial*

În sfîrșit, se va întreprinde studiul analitic al problemei propuse, cu condiția ca:

K. *Fluxul de căldură q la pereții conductei să fie uniform*

Ipotezele A—K constituie modelul fizic al fenomenului.

2. Studiul analitic

După T i e n [6], în coordonate cilindrice, ecuația bilanțului energetic, în cadrul definit de ipotezele *A—K*, este:

$$\rho_g c_g u_g \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r(\lambda + \rho_g c_g \varepsilon_H)\frac{\partial T}{\partial r}\right] + n_p h_p A_p (T_p - T_g) \tag{9}$$

sau:

$$\bar{u}_g \frac{\partial T}{\partial z} + B_1 h(r)(T_g - T_p) - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\nu g(r)\frac{\partial T}{\partial r}\right] = 0 \tag{10}$$

cu notațiile:

$$B_1 = N\frac{h_p A_p}{\rho_g c_g} = \alpha\frac{A_p Nu_p}{d}$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho_g c_g}; \quad Nu_p = \frac{h_p \cdot d}{\lambda_p}; \quad g(r) = \frac{\alpha + \varepsilon_H}{\nu}; \tag{11}$$

$$h(r) = \frac{1 + \sigma\left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^{\beta}}{1 + \frac{2\sigma}{(\beta+1)(\beta+2)}}$$

Ecuația bilanțului între particulele solide și gaz este:

$$u_p \rho_g cp V_p \frac{\partial T}{\partial z} = h_p A_p (T_g - T_p) \tag{12}$$

sau:

$$u_p \frac{\partial T}{\partial z} + A_1 (T_p - T_g) = 0 \tag{13}$$

cu:

$$A_1 = \frac{h_p A_p}{\rho_p c_p V_p} = \frac{6 Nu_p \lambda}{\rho_p c_p d} \tag{14}$$

Condițiile la limită sînt:

$$Tg(o, r) = Tp(o, r) = To \tag{15}$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}(z, r_0) = \frac{q}{\lambda}; \quad \frac{\partial T}{\partial z}(z, o) = 0 \tag{16}$$

Urmează deci să se rezolve sistemul de ecuații (10), (13) cu condițiile la limită (15), (16).

Se introduc variabilele adimensionale:

$$Y = \frac{T - T_0}{q \cdot r_0/z}; \quad z^+ = \frac{z}{r_0}; \quad f(x) = \frac{\bar{u}_g}{u_*};$$

$$x = \frac{r u_*}{\nu}; \quad V^+ = \frac{V}{u_*} \tag{17}$$

Sistemul (10), (13) devine:

$$f(x)\frac{\partial Yg}{\partial z^+} + Bh(x)(Y_g - Y_p) - \frac{a}{x}\frac{\partial}{\partial x}\left[xg(x)\frac{\partial Yg}{\partial x}\right] = 0 \tag{18}$$

$$(f(x) - V^+)\frac{\partial Y_p}{\partial z^+} + A(Y_p - Y_g) = 0 \tag{19}$$

unde:

$$A = \frac{4}{d^2 k}\frac{Nu_p}{a}; \quad B = \eta_i \frac{c_p}{c_g}\frac{4}{d^2 k}\frac{Nu_p}{a}; \quad \eta_i = \frac{W_p}{W_g};$$

$$a = x_0 = \frac{r_0 u_r}{\nu} \tag{20}$$

Aici, $k = 1{,}033 \cdot 10^7\ m^{-2}$ reprezintă un grup de constante calculate din datele experimentale, obținute de către D e p e w [9].

Numărul Nusselt pentru particule a fost adoptat potrivit relației din [13]:

$$Nu_p = 2 + 0{,}7\ Pr^{1/3} Re'^{1/2} \tag{21}$$

cu Re′ calculat în conformitate cu relația:

$$Re' = \frac{2R}{\nu}(\bar{u}_g - \bar{u}_p) = \frac{8}{9}\frac{\rho_p}{\rho_g}\frac{R^3}{\nu^2 D}\frac{4a^2}{Re^2}u^2 = \frac{4}{9}\frac{\rho_p}{\rho_g}\left(\frac{d}{D}\right)^3 a^2 \tag{22}$$

Condițiile la limită (15), (16) devin:

$$Y_g(o, x) = Y_p(o, x) = 0 \tag{23}$$

$$\frac{\partial Y_g}{\partial x}(z^+, a) = \frac{1}{a}; \quad \frac{\partial Y_g}{\partial x}(z^+, o) = 0 \tag{24}$$

Funcțiile $f(x)$, $g(x)$, $h(x)$ care apar în sistemul (18) (19) sînt date prin:

$$f(x) = \begin{cases} 2{,}78\ \ln(a - x) + 3{,}8 & o \leqslant x \leqslant a - 26 \\ \text{conform tabelei 1} & a - 26 \leqslant x \leqslant a \end{cases} \tag{25}$$

Tabela 1

$a - x$	1	3	5	7	10	12	15	17	20	23	26
$f(x)$	1	3	5	6,6	8,25	9,22	10,3	11,15	11,7	12,3	12,86

$$g(x) = \begin{cases} 0.143 + 0.36 \times \left(1 - \frac{x}{a}\right) S & 0 \leqslant x \leqslant a - 26 \\ 1.143 + 0.0154 f(x)(a - x)\left[1 - e^{-0.0154 f(x)(a-x)}\right] S & a - 26 \leqslant x \leqslant a \end{cases} \tag{26}$$

unde $S = \frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_M} \neq 1$ (se renunță așadar, la analogia Reynolds) calculat conform determinărilor experimentale ale lui K r a m e r și D e p e w [5].

Rezultă:

$$h(x) = \left[1 + \frac{2\delta}{(\beta+1)(\beta+2)}\right]^{-1}\left[1 + \delta\left(1 - \frac{x}{x_0}\right)^{\beta}\right] \tag{27}$$

Se dau parametrului β valorile: 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2. $\frac{5}{2}$, 3, pentru a studia influența diferitelor forme ale distribuției (27) asupra rezultatelor teoretice.

Spre deosebire de D e p e w și alții, soluția sistemului a fost obținută pentru forma sa inițială, fără a diviza funcția necunoscută (temperatura adimensională) într-o parte corespunzătoare porțiunii de intrare și o alta, corespunzătoare porțiunii complet dezvoltate.

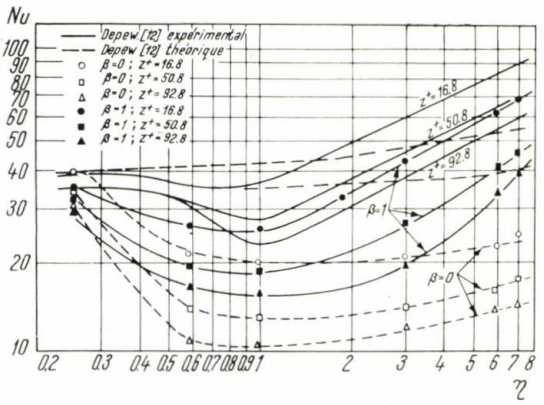


Fig. 1.

Rezultatele sînt comparate cu determinările lui D e p e w [9], precizîndu-se coeficientul de transfer de căldură:

$$h = \frac{q}{T_o - T_{mm}}$$

și numărul Nusselt:

$$Nu_s = \frac{2\,hr_o}{\lambda} = \frac{2}{Y(a, z) - Y_{mm}}$$

unde:

$$Y_{mm} = \frac{4z^+}{\mathrm{Re}\,Pr\left(1 + \eta\frac{Cp}{Cg}\right)}$$

Rezolvarea sistemului de ecuații (18), (19) cu condițiile la limită (23), (24) a fost efectuată numeric pe un calculator Felix-256, la C.T.C.E. — Iași.

Rezultatele obținute sînt puse în evidență în figura 1. Dacă $\beta = 0$, $S = 1$, $V = 0$, situația este conformă cazului studiat de către D e p e w [9] și curbele corespunzătoare ar trebui să fie identice cu ale acestuia.

În figura 1 se observă însă, că depărtarea față de curbele experimentale este și mai mare decît în cazul studiat de D e p e w [9], cu toate că se poate remarca aici un minim în vecinătatea valorii $\eta = 0{,}8 \ldots 1{,}3$.

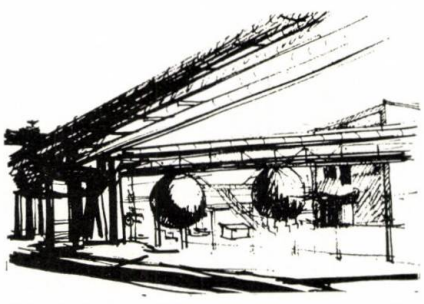
Explicația constă în modul diferit de rezolvare a sistemului de ecuații, mod care, avînd în vedere erorile inerente ale unui calcul numeric, duc la valori numerice diferite.

Dintre valorile parametrului β, rezultatele cele mai bune se obțin pentru $\beta = 1$, V calculat cu relația (4), iar $S = \frac{\varepsilon_H}{\varepsilon_M} \neq 1$ calculat după D e p e w [8].

Desigur, modelul prezentat poate fi îmbunătățit. Așa cum s-a arătat mai sus, principalul său defect rămîne încă evaluarea imperfectă a factorilor care exercită o influență asupra curgerii suspensiei gaz-solid în conducte.

Bibliografie

1. C u r i e v i c i, I., P e r e t z, D. și S e g a l, A., Revista de chimie **23**, nr. 7, 1972, p. 417.
2. C u r i e v i c i, I., P e r e t z, D. și S e g a l, A., Tehnika hronika (Grecia), nr. 5, (531), 1972, p. 331.
3. D e p e w, C. A. și K r a m e r, T. J., Advances in Heat Transfer, **9**, nr. 113, New York, 1973.
4. K r a m e r, T. J. și D e p e w, C. A. Trans. of ASME, Paper nr. 72—FE—29, 1972.
5. K r a m e r, T. J. și D e p e w, C. A., Trans. of ASME, Paper nr. 72—FE 30, 1972.
6. T i e n, C.L., Trans. of ASME J. Heat Transfer, **83**, 1961, p. 183.
7. F a r b a r, L., L. D e p e w, C. A., I.E.C. Fund. **2**, nr. 2, 1963, p. 130.
8. C h u, N. C., D e p e w, C. A., Trans. of ASME, 1972.
9. D e p e w, C. A., Ph. D. Thesis, Univ. of California, UCRL, 9280, 1960.
10. F o r t i e r, A., Mecanique des suspensions, Dunod, Paris, 1967.
11. C u r i e v i c i, I., S e g a l, A., Preprints of papers presented to „First Heat Transfer Conference", Iași, oct. 1973.
12. S o o, S. L., T r e z e k, G. J., D i m i c k, R. C. și H o h e n s t r e i t e r, G., I.E.C. Fund. 3, nr. 2, 1964, p. 89.
13. A r m a n d, F., Int. J. Heat Mass Transfer, **15**, nr. 11, 1972, p. 2 217.



E. Danciu*

Echilibrul lichid-vapori. VI. Model cinetic şi ecuaţii pentru corelarea datelor la amestecuri multicomponente

Interesul crescînd pentru echilibrele de faze în amestecuri multicomponente, în special pentru echilibrul lichid-vapori, este alimentat atît de necesitatea unei mai bune cunoaşteri a fazelor condensate, cît şi de cerinţe practice. În operaţiile de separare, inginerul chimist, în special proiectantul, este confruntat într-o măsură tot mai mare cu comportarea unor amestecuri complexe. Proiectarea coloanelor de rectificare destinate separării unor amestecuri lichide multicomponente necesită datele echilibrului lichid-vapori izobar pentru asemenea amestecuri. Din motive uşor de imaginat, determinările experimentale nu pot acoperi întreg domeniul de valori şi, oricum, pentru utilizarea lor, sînt necesare ecuaţii care să coreleze rezultatele obţinute. Este explicabilă, deci, tendinţa actuală de a se folosi modele şi metode de calcul care să permită prezicerea comportării amestecurilor multicomponente numai pe baza cercetării experimentale a unor amestecuri binare, asociate sau nu cu proprietăţi calculate sau determinate pentru componentele pure.

Se cunosc două metode pentru abordarea cantitativă a datelor de echilibru lichid-vapori. Metoda curentă, cu o încadrare generală în termodinamica moleculară a echilibrelor dintre faze fluide şi utilizată de marea majoritate a cercetătorilor acestui domeniu [1], porneşte de la conceptul de amestec lichid ideal, în accepţia dată de legea lui Raoult, defineşte coeficientul de activitate pentru fiecare componentă ca pe o corecţie care include abaterea de la comportarea ideală în contextul amestecului dat, dezvoltă energia liberă de exces prin expresii empirice sau semiempirice care tind să însumeze interacţiuni moleculare de diferite ordine şi ajunge la ecuaţii pentru calculul coeficienţilor de activitate în funcţie de compoziţia fazei lichide şi temperatura de echilibru.

Există o serie de monografii şi referate de ansamblu care tratează corelarea sistemelor multicomponente, în special a celor ternare, prin metoda coeficienţilor de activitate [1—7]. Ecuaţii mai vechi, care pot fi deduse din ecuaţia Wohl [8], (Margules, van Laar) necesită, pe lîngă constantele binarelor componente, şi constante ternare [3, 9, 10]. În ultimul timp, aproape toate corelările şi prezicerile echilibrelor lichid-vapori la sisteme binare şi multicomponente [11—20] se bazează pe folosirea ecuaţiilor Wilson [21] şi Renon-Prausnitz (NRTL) [22]. Wilson extinde ecuaţia Flory şi Huiggins pentru energia liberă de exces a soluţiilor atermice de polimeri la amestecuri uzuale, în care moleculele diferă nu numai prin mărime, ci şi prin forţe intermoleculare. Pe această bază, sînt definite fracţii molare locale în faza lichidă, care, aplicate la teoria celor două lichide a lui Scott [23], duc la ecuaţia NRTL. Independent de Scott şi anterior lui Wilson şi Renon, Bratu [24] a utilizat un model similar al interacţiunilor bimoleculare în deducerea unor ecuaţii mai generale decît ecuaţiile van Laar pentru amestecuri binare. S-au făcut încercări şi pentru aplicarea acestor ecuaţii la sisteme parţial miscibile [14, 16, 17] şi în corelarea echilibrelor lichid-lichid.

Recent, s-au întreprins noi cercetări cu ecuaţia NRTL [25, 26] şi s-a arătat că anumiţi factori complică folosirea ei în corelarea echilibrelor de faze, în special în corelarea datelor echilibrului lichid-lichid [18]. În toate aceste corelări, parametrii binari folosiţi la calculul sistemelor multicomponente sînt consideraţi independenţi. S-a arătat, de asemenea, că, dacă se acordă o mai mare atenţie deducerii teoretice a acestor ecuaţii, constantele binare nu sînt independente, şi anume, pentru sisteme cu m componente, există $(m-1)(m-2)/2$ condiţii restrictive [27]. Dar, chiar dacă se folosesc numai parametrii obţinuţi din date binare în calculul sistemelor multicomponente izobare, cum aceste ecuaţii sînt puternic neliniare, este necesar un procedeu iterativ greoi [1] pentru soluţionarea pe calculator a ecuaţiilor coeficienţilor de activitate, simultan cu ecuaţiile pentru presiunile de vapori ale componentelor pure şi, eventual, cu ecuaţii pentru coeficienţii de fugacitate.

Metoda algebrică de corelare, mai puţin cunoscută şi utilizată decît prima, constă în exprimarea directă a compoziţiei fazei vapori, în funcţie de compoziţia fazei lichide prin expresii algebrice. Această metodă prezintă avantajul simplităţii, chiar dacă precizia calculului este uneori mai slabă, dar satisfăcătoare pentru proiectare. Astfel, ecuaţia copolimerizării ternare [28] a fost aplicată cu rezultate satisfăcătoare folosind numai constante binare [29]. O ecuaţie comodă pentru un sistem cu m componente a fost propusă de Hála [30] şi aplicată, în special, ca ecuaţie cu doi indici, în care constantele pot fi evaluate uşor pe calculator, la un număr mare de amestecuri binare şi multicomponente [31], obţinîndu-se, în toate cazurile cercetate, o bună concordanţă cu experienţa. În aceeaşi categorie de metode se înscriu şi ecuaţiile bazate pe dezvoltarea logaritmului volatilităţii relative pentru perechi de componente care formează un amestec multicomponent [3, 32, 33].

O încercare interesantă de a conferi metodei algebrice o fundamentare teoretică porneşte de la teoria agregatelor moleculare în cele două faze [34]. Din ecuaţiile rezultate, presupunînd formarea exclusivă a unor agregate binare, pentru amestecuri binare se deduce simplu ecuaţia cu trei constante propusă de Hála [35], din care rezultă apoi şi ecuaţiile propuse de Clark [36] şi Prahl [37]. În cadrul aceleiaşi teorii, sînt deduse şi ecuaţii pentru corelarea directă a compoziţiilor celor două faze pentru amestecuri ternare care sînt, însă, greu de aplicat ca atare la cazuri practice.

Lucrarea prezentă îşi propune o cale mult mai simplă, bazată pe un model cinetic care ia în considerare numai interacţiuni bimoleculare în faza lichidă [38], pentru deducerea unei ecuaţii de corelare a compoziţiilor celor două faze la amestecuri multicomponente omogene. Pentru calculul temperaturii de fierbere în funcţie de compoziţia fazei lichide se propune extinderea unei ecuaţii de corelare de la amestecuri binare [39] la amestecuri ternare.

Dependenţa dintre compoziţiile fazei vapori şi fazei lichide la sisteme multicomponente

Prin extinderea modelului cinetic folosit la tratarea echilibrelor lichid-vapori în amestecuri binare omogene [38] la amestecuri cu m componente, pentru interacţiunile bimoleculare semnificative, se poate scrie, în general:

$$J^* + L^{(i)} \underset{k''_{jl}}{\overset{k'_{jl}}{\rightleftarrows}} (JL)^{(i)} \xrightarrow{k_{jl}} J^{(i)} + L^{(v)} \qquad (1)$$

în care s-au luat două specii moleculare, şi anume, specia J activată termic (*) în interacţiune, în faza lichidă, cu specia L de la interfaţă $^{(i)}$, conducînd reversibil la complexul de

* Institutul politehnic — Bucureşti

ciocnire bimolecular $(JL)^{(i)}$ din stratul limită lichid al interfeței. Acesta se poate descompune generînd o moleculă $J^{(i)}$ la interfață și o moleculă $L^{(v)}$ în faza vapori. Speciile J și L pot fi diferite sau identice. Procese de tipul (1) pot fi scrise și pentru tranziții moleculare în sens contrar, de la faza vapori la faza lichidă. Conform raționamentului dat în altă lucrare [38] cu privire la metoda experimentală curent utilizată și la tranzițiile preponderente în asemenea situații, pentru fluxul speciei L de la faza lichidă spre faza vapori, prin interfața de arie S_i se poate scrie:

$$-\frac{1}{S_i}\frac{\mathrm{d}n_l}{\mathrm{d}\tau} = c_l^{(i)} \sum_{j=1}^{m} k_{jl} K_{jl} c_j^{*}\,; \quad l = 1, 2, \ldots, m-1, \quad (2)$$

în care:

k_{jl} este constanta vitezei de generare a speciei $L^{(v)}$ prin interacțiune cu specia J^{*}, proces elementar considerat determinant de viteză;

$K_{jl} = k'_{jl}/k''_{jl}$ — constanta echilibrului de formare a complexului $(JL)^{(i)}$ presupus a se stabili foarte rapid;

$c_l^{(i)}$ — concentrația interfacială a speciei L în stratul limită lichid;

c_j^{*} — concentrația speciei J activată termic în masa fazei lichide.

Pornind de la ecuația (2), pentru compoziția fazei vapori, se pot scrie $m-1$ ecuații de forma:

$$Y_{lm} = \frac{\mathrm{d}n_l}{\mathrm{d}n_m} = \frac{c_l^{(i)}}{c_m^{(i)}} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{m} k_{jl} K_{jl} c_j^{*}}{\sum_{j=1}^{m} k_{jm} K_{jm} c_j^{*}}\,; \quad l = 1, 2, \ldots, m-1, \quad (3)$$

în care Y_{lm} este raportul molar al speciei L față de specia M, care s-a considerat componentă de referință, în faza vapori.

În prezenta lucrare, pe considerații date anterior [38] și într-o primă aproximație, se vor lua concentrațiile c_j^{*} și $c_j^{(i)}$ proporționale cu concentrația speciei J în masa fazei lichide c_J:

$$c_j^{*} = k_j^{*} c_j\,, \quad (4)$$

$$c_j^{(i)} = k_j^{(i)} c_j\,. \quad (5)$$

Introducînd condițiile (4) și (5) în ecuațiile (3), se obțin:

$$Y_{lm} = \frac{k_l^{(i)}}{k_m^{(i)}} \cdot \frac{c_l}{c_m} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{m} k_{jl} K_{jl} k_j^{*} c_j}{\sum_{j=1}^{m} k_{jm} K_{jm} k_j^{*} c_j}\,; \quad l = 1, 2, \ldots, m-1. \quad (6)$$

Este remarcabilă asemănarea ecuației (6) cu ecuațiile propuse de Fardyce și colaboratorii [40], pentru cazul copolimerizării simultane a m monomeri, ecuații care, prin rearanjare, devin:

$$\frac{\mathrm{d}M_l}{\mathrm{d}M_m} = \frac{Q_l}{Q_m} \cdot \frac{M_l}{M_m} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{m} Q_j \exp(-e_l e_j) M_j}{\sum_{j=1}^{m} Q_j \exp(-e_m e_j) M_j}\,; \quad (7)$$

$$l = 1, 2, \ldots, m-1,$$

în care M_j este concentrația monomerului de specie J, iar Q_j și e_j sînt parametrii caracteristici pentru monomerul J, introduși în teoria copolimerizării de către Alfrey și Price [41].

Această asemănare rezultă din similitudinea celor două procese calitativ diferite, reacția de copolimerizare și vaporizarea în apropierea echilibrului termodinamic, procese tipic competitive care se desfășoară după același model.

Prin introducerea volatilităților relative α_{lm}, ca rapoarte între Y_{lm} și $X_{lm} = c_l/c_m$—raportul molar al speciei L față de specia M în faza lichidă —, notației $p_{jl} = k_{jl} K_{jl} k_j^{*} k_l^{(i)}$ și fracțiilor molare $x_j = c_j/c_0$, în care $c_0 = \sum_{j=1}^{m} c_j$, ecuațiile (6) pot fi restrînse la cea mai simplă formă:

$$\alpha_{lm} = \frac{\sum_{j=1}^{m} p_{jl} x_j}{\sum_{j=1}^{m} p_{jm} x_j}\,; \quad l = 1, 2, \ldots, m-1. \quad (8)$$

Dacă se folosește condiția $\sum_{j=1}^{m} x_j = 1$, ecuațiile (8) pot fi aduse la forma:

$$\alpha_{lm} = \frac{p_{11}}{p_{mm}} \cdot \frac{1 + \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{p_{jl}}{p_{ll}} - 1\right) x_j}{1 + \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{p_{jm}}{p_{mm}} - 1\right) x_j}\,; \quad (9)$$

$$l = 1, 2, \ldots, m-1,$$

care amintesc de ecuațiile empirice cu doi indici propuse de Hála [30] pentru amestecuri multicomponente. Diferența dintre aceste ecuații este că în ecuațiile (6) sau (9) constantele au o semnificație fizică bine definită.

Cu notațiile introduse, ecuațiile (8) devin:

$$Y_{lm} = \frac{p_{ml}}{p_{lm}} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{m} \frac{p_{jl}}{p_{ml}} X_{jm}}{\sum_{j=1}^{m} \frac{p_{jm}}{p_{lm}} X_{jl}}\,; \quad l = 1, 2, \ldots, m-1, \quad (10)$$

sau încă:

$$Y_{lm} = \alpha_{mll} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{m} \alpha_{jlm} X_{jm}}{\sum_{j=1}^{m} \alpha_{jml} X_{jl}}\,; \quad l = 1, 2, \ldots, m-1, \quad (11)$$

în care:

$$X_{jm} = \frac{c_j}{c_m} = \frac{x_j}{x_m}, \quad \alpha_{mll} = \frac{p_{ml}}{p_{lm}},$$

$$\alpha_{jlm} = \frac{p_{jl}}{p_{ml}} \quad \text{și} \quad \alpha_{jml} = \frac{p_{jm}}{p_{lm}}.$$

Evident, în sumele ecuațiilor de compoziție (11), cîte un termen este egal cu unitatea, și anume, la numărător, cînd $j = m$, $\alpha_{mlm} X_{mm} = 1$, iar la numitor, cînd $j = l$, $\alpha_{lml} X_{ll} = 1$. Se subliniază, de asemenea, că toate constantele α cu trei indici, necesari pentru definirea riguroasă a rapoartelor produselor de constante sînt, de fapt, constante binare, care vor fi precizate, cu anumite condiții restrictive, numai din date experimentale măsurate la amestecurile binare componente. Sînt necesare $3\,m\,(m-1)/2$ constante binare în cazul general.

Pentru exemplificare se vor particulariza ecuațiile (11) la un amestec ternar, începînd cu binarele componente.

La amestecul (1) — (2), pentru care $l = 1$, $m = 2$, $j = 1{,}2$:

$$Y_{1,2} = \frac{y_1}{y_2} = \alpha_{211} \frac{\alpha_{112} X_{12} + 1}{\alpha_{221} X_{21} + 1}\,. \quad (12)$$

La amestecul (1) — (3), pentru care $l = 1$, $m = 3$, $j = 1, 3$:

$$Y_{1,3} = \frac{y_1}{y_2} = \alpha_{311} \frac{\alpha_{113} X_{13} + 1}{\alpha_{331} X_{31} + 1}\,. \quad (13)$$

La amestecul (2) — (3), pentru care $l = 2$, $m = 3$, $j = 2, 3$:

$$Y_{2,3} = \frac{y_2}{y_3} = \alpha_{322} \frac{\alpha_{123} X_{23} + 1}{\alpha_{332} X_{32} + 1}\,. \quad (14)$$

La amestecul ternar, pentru care $l = 1$, $m = 3$, $j = 2, 3$:

$$Y_{1,3} = \alpha_{311} \frac{\alpha_{113} Y_{13} + \alpha_{213} X_{23} + 1}{\alpha_{331} X_{31} + \alpha_{231} X_{21} + 1}, \quad (15)$$

$$Y_{2,3} = \alpha_{322} \frac{\alpha_{123} X_{13} + \alpha_{223} X_{23} + 1}{\alpha_{332} X_{32} + \alpha_{132} X_{12} + 1}. \quad (16)$$

Se mai poate scrie o a treia ecuație, derivată din (15) și (16), dacă $l = 1$, $m = 2$, $j = 1, 2, 3$:

$$Y_{1,2} = \alpha_{211} \frac{\alpha_{112} X + \alpha_{312} X_{32} + 1}{\alpha_{321} X_{31} + \alpha_{221} X_{21} + 1}. \quad (17)$$

Faptul că ecuația (17) este o consecință a ecuațiilor (15) și (16) rezultă direct din dezvoltarea ecuațiilor (8) sau ținînd seama de relațiile dintre constantele acestor ecuații și cele ale ecuațiilor (12) — (14):

$$\alpha_{213} = \frac{\alpha_{113}}{\alpha_{112}}; \quad \alpha_{123} = \frac{\alpha_{223}}{\alpha_{221}}; \quad \alpha_{231} = \frac{\alpha_{331}}{\alpha_{332}}; \quad (18)$$

$$\alpha_{132} \cdot \alpha_{231} = \alpha_{123} \cdot \alpha_{321} = \alpha_{213} \cdot \alpha_{312} = 1.$$

Deoarece în ecuațiile (15) — (17) $Y_{13} = Y_{12}\ Y_{23}$ și, evident, $X_{12}\ X_{21} = X_{13}\ X_{31} = X_{23}\ X_{32} = 1$, rezultă condiția restrictivă, pentru ca dependența compoziților fazelor în echilibru la amestecul ternar să poată fi calculată exclusiv din date binare [din constantele ecuațiilor (12) — (14)]:

$$\alpha_{311} = \alpha_{211} \cdot \alpha_{322} \quad (19)$$

Pentru amestecurile ternare în care amestecurile binare componente pot fi caracterizate prin ecuații cu numai două constante, deci, în cazul în care $p_{lm} = p_{lm}$ sau:

$$\alpha_{211} = \alpha_{311} = \alpha_{322} = 1, \quad (20)$$

numărul constantelor în fiecare din ecuațiile (15) — (17) se reduc la 4.

În fine, pentru corelarea compozițiilor într-un amestec ternar în care toate cele trei amestecuri binare componente admit ecuații Fenske, deci, pe lîngă condițiile (20) intervin și condițiile:

$$\alpha_{112} \cdot \alpha_{221} = \alpha_{113} \cdot \alpha_{331} = \alpha_{223} \cdot \alpha_{332} = 1, \quad (21)$$

ecuațiile (15— (17) se reduc la:

$$Y_{13} = \alpha_{113}\ X_{13}, \quad (22)$$

$$Y_{23} = \alpha_{223}\ X_{23}, \quad (23)$$

$$Y_{12} = \alpha_{112}\ X_{12}, \quad (24)$$

evident, cu condiția:

$$\alpha_{113} = \alpha_{112} \cdot \alpha_{223}, \quad (25)$$

care rezultă din faptul că ecuația (22) este o consecință a ecuațiilor (23) și (24) atît în seria celor trei amestecuri binare, cît și în cadrul amestecului ternar. Ecuațiile (22) — (24) au fost aplicate cu bune rezultate la amestecul ternar propenoxid-aldehidă propionică-acetonă [42].

Calculul temperaturilor de fierbere din compoziția fazei lichide la amestecuri ternare. Condiții restrictive și ecuații

Pentru corelări complete într-un amestec ternar, sînt necesare, pe lîngă ecuațiile care exprimă dependența compozițiilor celor două faze, ecuații care, în condiții izobare, să exprime dependența temperaturilor de fierbere de compoziția fazei lichide, sau invers, ca și în cazul amestecurilor binare [39].

În principiu, un amestec ternar bifazic în echilibru termodinamic implică cunoașterea a 5 mărimi: 4 de compoziție (cîte două pentru fiecare fază) și, în condiții izobare, o variabilă de temperatură. Într-un tablou complet de corelare este deci necesar ca, date fiind valorile a două mărimi, să poată fi calculate celelalte trei, preferabil numai din date binare.

Se pornește de la ipoteza că la amestecul ternar analizat (cu componentele 1, 2, 3), fixîndu-se la o valoare constantă una din variabilele de compoziție, și anume, „fracția molară restrînsă" pentru amestecul binar (2) — (3), definită ca $x_{23} = x_2/(x_2 + x_3)$, la fierbere, în condiții izobare, acesta se comportă ca un amestec binar fictiv, provenit din componenta 1, adăugată la amestecul componentelor 2 și 3, fixate la un raport constant. În consecință, pot fi definite variabilele de compoziție și de temperatură prin analogie cu cele definite la amestecurile binare [39]:

$$X_{123} = \frac{x_1}{x_2 + x_3} = \frac{x_{12}\ x_{23}}{1 - x_{12}} = X_{12}\ x_{23} = \frac{1}{X_{321}} \quad (26)$$

în care: $x_{12} = x_1/(x_1 + x_2)$, $x_{23} = x_2/(x_2 + x_3)$, $X_{12} = x_1/x_2$ și în general, x_j = fracția molară a componentei j în amestecu ternar ($j = 1, 2, 3$);

$$\theta_{132} = \frac{\vartheta_{132}}{\vartheta_{321}} = \frac{\Delta t_1}{\Delta t_{32}} = \frac{\Delta t_{31}^0 - \Delta t_3}{\Delta t_3 - \Delta t_{332}} = \frac{t - t_1}{t_{32} - t} = \frac{1}{\theta_{321}} \quad (27)$$

în care: $\vartheta_{132} = 1 - \vartheta_{321} = \Delta t_1/\Delta t_{321}$, $\Delta t_1 = t - t_1$,

$\Delta t_{31}^0 = t_3 - t_1$, $\Delta t_{332} = t_3 - t_{32}$, $\Delta t_{321} = \Delta t_{31}^0 - \Delta t_{332} = t_{32} - t_1$,

$\Delta t_3 = t_3 - t$, $\Delta t_{32} = t_{32} - t$, t_1 și t_3 fiind temperaturile de fierbere ale componentelor 1 și, respectiv, 3, t_{32} — temperatura de fierbere a unui amestec binar format din componentele 2 și 3 avînd compoziția fixată prin x_{23}, iar t — temperatura de fierbere a amestecului ternar considerat (definit prin compoziția sa x_1 și x_{23}), toate la presiunea totală P_0, la care se studiază sistemul ternar. Compoziția exprimată prin X_{123} variază numai prin x_{12}, dacă x_{23} = ct., iar raportul diferențelor de temperatură θ_{132} variază prin t sau prin Δt_3. Dacă un astfel de sistem ternar, la care x_{23} = ct., se comportă ca un sistem binar, metoda de corelare propusă pentru amestecuri binare [39] duce la o reprezentare liniară a determinărilor experimentale transcrise în coordonate lg X_{123} (lg θ_{321}) sau lg X_{321} (lg θ_{132}), încît se poate scrie:

$$X_{123} = A_{123}\ \theta_{321}^{B_{123}} \text{ sau } X_{321} = A_{321}\ \theta_{132}^{B_{321}} \quad (28)$$

evident, cu condițiile:

$$A_{123}\ A_{321} = 1 \text{ și } B_{123} = B_{321}$$

În continuare, dacă se cunoaște legea de variație a constantei A_{123} cu x_{23} [între A_{12} pentru $x_{23} = 1$ și A_{13} pentru $x_{23} = 0$, adică între constantele binarelor (1) — (2) și, respectiv, (1) — (3)], eventual prin intermediul dependenței $A_{123} = f(\Delta t_{332})$, poate fi calculată o familie de curbe de fierbere cu x_{23} ca parametru în coordonate $\vartheta_{132} = (t - t_1)/(t_{32} - t_1)$, x_{12} și y_{12}. Pentru determinarea temperaturii t_{32}, care intervine în Δt_{332}, se poate utiliza același tip de ecuație la binarul (2) — (3):

$$X_{23} = A_{23}\ \theta_{332}^{B_{23}} \quad (29)$$

în care $X_{23} = x_{23}/(1 - k_{23})$, $\theta_{332} = \Delta t_{332}/\Delta t_{322}$, $\Delta t_{322} = \Delta t_{32}^0$ $\Delta t_{332} = t_{32} - t_2$ și $\Delta t_{32}^0 = t_3 - t_2$. Rămîne deschisă problema formei de dependență $A_{123} = f(\Delta t_{322})$. Într-o primă aproximație, pentru amestecuri neazeotropice și care, în general, se comportă cvasiideal, se pornește de la corelarea constantelor A_{ml} cu diferențele Δt_{ml}^0 care, după cum s-a arătat, pentru o serie de sisteme binare [43] poate fi considerată liniară:

$$A_{m_1} = 1 + \beta\ \Delta t_{m_1}^0 \quad (30)$$

în care β este panta dreptei trasate cu date binare, iar $\Delta t_{ml}^0 = t_m - t_l$ (considerînd evident $t_m > t_l$ deci că t_m este temperatura maximă de fierbere în sistemul respectiv).

Rezultă, deci, că, pentru calculul temperaturii de fierbere a unui amestec ternar neazeotropic de compoziție dată, pornind de la o valoare x_{23} cunoscută, se calculează, prin intermediul ecuației (29), valoarea temperaturii t_{32}, A_{23} fiind cunoscută din datele binarului (2) — (3). Luîndu-se ca bază valoarea constantei A_{12} stabilită pentru binarul (1) — (2) și adoptînd același coeficient unghiular β ca în ecuația (30), pentru variația $A_{123} = f(t_{322})$, se poate scrie relația reciprocă:

$$A_{321} = 1/A_{123} = A_{21} + \beta \Delta t_{322} = 1 + \beta \Delta t_{321}. \quad (31)$$

Dispunînd de valoarea constantei A_{123} și calculînd cu (26) valoarea lui X_{123}, din ecuația (28) se calculează θ_{132} și, deci, prin (27), temperatura t căutată.

Evident, calculele se simplifică mult pentru cazurile cînd exponenţii B_{1m} ca şi B_{123} sînt egali cu unitatea [44]. În cazurile în care ipotezele formulate nu pot fi aplicate, calculul temperaturii t nu se mai poate face numai din date binare şi sînt necesare şi date ternare (determinări de temperaturi de fierbere pe compoziţii ternare).

Concluzii

Un amestec ternar neazeotropic, care îndeplineşte şi condiţiile menţionate mai sus, prezintă două posibilităţi de corelare, exclusiv din date binare, în funcţie de datele primare utilizate:

(*a*) Date primare: x_{12} şi x_{23} deci x_1, x_2 şi $x_3 = 1 - (x_1 + x_2)$. Date ce vor fi calculate: t_3, Y_{13} şi Y_{23}.

(*i*) din x_{23}, prin relaţia (29), se calculează Δt_{332} şi apoi Δt_{322};

(*ii*) din Δt_{322}, prin relaţia (31), se calculează A_{123};

(*iii*) din x_{12}, x_{23}, A_{123} şi Δt_{332}, prin relaţiile (26) — (28) se calculează Δt_3 şi deci t;

(*iv*) din x_{12}, x_{23}, prin ecuaţiile (15) şi (16) se calculează Y_{13} şi Y_{23}, deci y_1, y_2 şi $y_3 = 1 - (y_1 + y_2)$.

(*b*) Date primare: x_{23} şi $\Delta t_3 = t_3 - t$.

Date ce vor fi calculate: x_{12}, Y_{13} şi Y_{23}. Etapele (*i*), (*ii*) şi (*iv*) rămîn aceleaşi cu cele de la (*a*);

(*iii*) din x_{23}, A_{123}, Δt_{332} şi Δt_3, prin relaţiile (26) — (28), se calculează x_{12}, deci x_1, x_2 şi x_3.

A doua posibilitate a fost utilizată pentru calculul exhaustiv al datelor sistemului ternar propenoxid-aldehidă propionică-acetonă folosind numai date binare [42]. Raţionamentul expus poate fi extins uşor la amestecuri cu mai mult de trei componente.

Notaţii

A_{lm}, A_{ml} — constante în ecuaţii de forma (29)
A_{jlm}, A_{mlj} — constante în ecuaţii de forma (28)
B_{jlm}, B_{mlj} — exponent în ecuaţii de forma (28)
c_j — concentraţia molară a componentei J în faza lichidă
e_j — parametru caracteristic componentei J în ecuaţia (7)
$k_j^{(i)}$ — constantă de proporţionalitate în ecuaţia (4)
k_j^* — constantă de proporţionalitate în ecuaţia (5)
k_{jl} — constantă de viteză de tranziţie (a componentei L în interacţiune cu componenta J) din lichid în vapori
K_{jl} — constantă de echilibru, la formarea complecşilor de tranziţie în interfaţă (stratul limită lichid)
M_j — concentraţia molară a monomerului J, ecuaţia (7)
P_0 — presiunea totală în sistem.
p_{jl} = $k_{jl}\ K_{jl}\ k_j^*\ k_l^{(i)}$, notaţie pentru interacţiunea $J - L$
Q_j — parametru caracteristic componentei j în ecuaţia (7)
S_i — aria interfeţei
t — temperaturi de echilibru
t_j^0 — temperatură de fierbere a componentei J la presiunea P_0
x_j — fracţia molară a componentei J în lichid
x_{jl} — $x_j/(x_j + x_l)$ — fracţie molară parţială binară într-un amestec multicomponent lichid
X_{jl} — raportul molar al componentei J faţă de componenta L în faza lichidă
X_{jlm} — raport molar al componentei J faţă de amestecul componentelor $L + M$ definit de relaţia (26)
y_j — fracţia molară a componentei J în faza vapori
y_{jl} — $y_j/(y_j + y_l)$ — fracţie molară binară într-un amestec multicomponent de vapori
Y_{lm} — raport molar al componentei L faţă de componenta M în faza vapori
α_{lm} — volatilităţii relative, ecuaţia (8)
α_{jlm} — p_{jl}/p_{ml}, constante în ecuaţiile şi condiţiile (11) — (25)
Δ — diferenţa, intervale de variaţie
ϑ_{jml} — $\Delta t_j/\Delta t_{mlj}$, fracţie a diferenţelor de temperatură
θ_{jml} — raport al diferenţelor de temperatură, relaţia (27)
τ — timp
β — coeficient unghiular în relaţiile (30) şi (31)

Indici

i — interfaţă
j, l, m / 1, 2, 3 — componente
o — (indice superior) componente pure
* — molecule active.

Bibliografie

1. Prausnitz, J. M., „Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J, 1969.
2. Prausnitz, J. M., Eckert, C. A., Orye, R. V. şi O'Connell, J. P., „Computer calculations for multicomponent vapor-liquid equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1967.
3. Hála, E., Pick, J., Fried, V şi Vilim, O., „Vapor-liquid equilibrium", Ed. II, Pergamon Press, Londra 1967.
4. Prausnitz, J. M. şi Chueh, P. L., „Computer calculations for highpressure vapor-liquid equilibria", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1968.
5. Renon, H., Asselineau, L., Cohen, G., Reimbault, C., „Calcul sur ordinateur des équilibres lichide-vapeur et liquid-liquid" Technip, Paris 1971.
6. Ellis, S. R. M.: Chem. Engineer nr. 230, 1969. p. 289.
7. Holmes, M. J., van Winkle, M. Ind. Eng. Chem. **62**, nr. 1, 1970, p. 21.
8. Wohl, K., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **42**, 1946, p. 42.
9. Chao, K. O. şi Hougen, O. A. Chem. Eng. Sci. **7**, 1958, p. 246.
10. Adler, S. B., Friend, L., Pigford, P. L. Am. Inst. Chem. Eng. J. **12**, 1966, p. 629.
11. Tao, L. C. Am. Inst. Chem. Eng. J. **15**, 1969, p. 362.
12. Verhoeye, L. A. J. Chem. Eng. Sci. **25**, 1970, p. 1003.
13. Asselineau, L., Renon, H., Chem. Eng. Sci., **25**,1 970, p. 1211.
14. Bruin, S., Ind. Eng. Chem., Fundam. **9**, 1970, p. 305
15. Hauka, R. W., Gupta, A. C., Christensen, J. J. Ind. Eng. Chem. Fundam. **10**, 1971, p. 504.
16. Mertl, I., Coll. Czech. Chem. Commun. **37**, 1972, p. 375.
17. Katz, G., Platonov, V. M. Teoret. Osnovi Him. Tehnol. **6**, 1972, p. 917.
18. Heidemann, R. A., Mandhane, J. M., Chem. Eng. Sci. **28**, 1973, p. 1213.
19. Schubert, E., Chem. Eng. Sci. **28**, 1973, p. 1766.
20. Chaudron, J., Asselineau, L., Renon, H., Chem. Eng. Sci. **28**, 1973, p. 1991.
21. Orye, R. V. şi Prausnitz, J. M.,, Am. Inst. Chem. Eng. J. **57**, 1965, p. 185.
22. Renon, H., Prausnitz, J. M., Am. Inst. Chem. Eng. J. **14**, 1968, p. 135.
23. Scott, R. L., J. Chem. Phys. **25**, 1956, p. 193.
24. Bratu, A. Em., Bul. Inst. Polit. Bucureşti **18**, Fasc. 1—2, 1956, p. 17.
25. Tassios, D., Am. Inst. Chem. Eng. I. **17**, 1971, p. 1367.
26. Marina, J. M., Tassios, D., Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev. **12**, nr. 1, 1973, p. 67.
27. * * * Chem. Engineer nr. 265, 1972, p. 359.
28. Alfrei, T., Goldfinger, G., J. Chem. Phys. **12**, 1944, p. 322.
29. Spinner, I. H., Lu B. C. — Y. şi Graydon, W. F., Ind. Eng. Chem., **48**, 1956, p. 147.
30. Hála, E., Coll. Czech. Chem. Com. 1959, p. 2453; **27**, 1962, p. 1323.
31. Hála, E., Wichterle, Polák, Boublik., T., „Vapour-liquid equilibrium data". Pergamon Press, Oxford, 1968.
32. Edwards, B. S., Hashmall, F., Gilmont, R. şi Othmer, D. F., Ind. Eng. Chem. **46**, 1954, p. 194.
33. Sokolov, M. M., Sevringova, M. M., Javoronkov, M. M. Rev. de Chim. **20**, 1969, p. 169.
34. B. C. — Y. Lu, Li J. C. M., Tsuan Wu Ting., Ind. Eng. Chem. **51**, 1959, p. 219.
35. Hála, E., Coll. Czech. Chem. Comm. **22**, 1957, p. 1727.
36. Clark, A. M., Trans. Faraday Soc. **41**, 1945, p. 718.
37. Prahl, W. A., Ind. Eng. Chem. **43**, 1951, p. 1767.
38. Danciu, E., St. cerc. chim, **16**, 1968, p. 489.
39. Danciu, E., St. cerc. chim. **16**, 1968, p. 585; International Chem. Eng. **9**, 1969, p. 426.
40. Fordyce, R. G., Chapin, C. şi Ham, G. E., J. Am. Chem. Soc., **70**, 1948, p. 2489.
41. Alfrey, T. Jr. şi Price, C. C., J. Polymer. Sci. **2**, 1947, p. 101.
42. Danciu, E., Lucrare în curs de publicare.
43. Danciu, E. Rev. de chim., **21**, 1970, p. 149.
44. Ausländer, G., Brit. Chem. Eng. **9**, 1964, p. 610.

✧ ✧ ✧ ✧ ✧

Z. Gropşianu, Ludmila Iovi, V. Jişcanu şi R. Minea *

Aspecte privind măsurarea presiunilor foarte înalte cu ajutorul transformărilor de fază

Prin presiuni foarte înalte se înţelege domeniul plasat la valori care depăşesc 20 kbari, aproximativ 20 000 at (1 bar = 0,987 at).

Realizarea presiunilor cuprinse în domeniul 20—500 kbari prezintă importanţă atît pentru cercetarea teoretică fundamentală, cît şi pentru cea aplicativă. Este posibil, în acest fel, să se studieze unele proprietăţi fizice ale materialelor, proprietăţi care depind de presiune: viscozitatea, conductivitatea termică şi electrică, ecuaţiile de stare, transformările de fază, precum şi condiţiile de sinteză pentru diferite materiale (diamant, azotură de bor, diverşi silicaţi etc.).

Studiul experimental implică presiuni şi temperaturi foarte înalte, care trebuie să fie măsurate cu precizie.

Pentru cunoaşterea valorii presiunii, există următoarele posibilităţi:

a) măsurarea directă, realizată cu manometre cu piston liber (fără etanşare), obişnuit cu mişcare de rotaţie [1];

b) măsurarea indirectă, prin fenomene care apar la generarea presiunilor înalte, şi anume:

— deformarea volumului unor camere supuse la presiuni interioare sau exterioare, fără depăşirea limitei de elasticitate, metodă aplicabilă pînă la 10 kbari, pentru cele mai bune oţeluri cunoscute [2];

— variaţia rezistenţei electrice a unor elemente sau aliaje, cu presiunea (manometrul cu manganină etc.) [3];

— variaţia discontinuă a rezistenţei electrice la transformări de fază ale unor elemente, la anumite presiuni (bismut, taliu, bariu, fier etc.) [4];

Prin măsurarea directă a presiunii, se obţin date pentru întocmirea scării de bază a presiunilor, la care se raportează metodele de măsurare indirectă, în vederea etalonării sau calibrării [5].

Manometrul cu rezistenţă electrică, a cărui funcţionare se bazează pe variaţia continuă cu presiunea a rezistenţei electrice a unor elemente sau aliaje, măsoară presiunea în limite mult mai largi, pînă la 500 kbari, în funcţie de materialul folosit (Pt).

Pentru presiuni de pînă la 25 kbari, materialul utilizat este manganina, care prezintă un coeficient mare de variaţie a rezistenţei electrice ($2{,}4 \cdot 10^{-3}$ $kbari^{-1}$) şi un coeficient de temperatură mic ($1 \cdot 10^{-5}$ $grad^{-1}$).

Dezavantajul principal al acestui tip de manometru constă în deformarea sa, care modifică şi rezistenţa electrică.

Metoda de calibrare prin puncte de tranziţie, bazată pe variaţia discontinuă a rezistenţei electrice în aceste puncte, a unor elemente, permite măsurarea presiunii pînă la valori de ordinul a 500 kbari. În acest scop, se utilizează Bi, Tl, Ba, Cs, Rb etc.

În tabela 1 sînt date aceste puncte de tranziţie prin valorile presiunilor admise în mod curent în literatură [6].

În principiu, manometrul de calibrare prin puncte de tranziţie este format dintr-un fir metalic introdus în camera de reacţie (fig. 1), într-un mediu care transmite bine presiunea hidrostatică (AgCl, NaCl etc.).

În camera de reacţie, rezistenţa electrică a firului variază continuu cu presiunea, iar la transformarea de fază, rezistenţa prezintă o discontinuitate bruscă. Cu ajutorul unui înregistrator X—Y, se obţine variaţia rezistenţei electrice a metalului, în funcţie de presiunea aplicată (proporţională cu forţa presei) (fig. 2).

Curba de etalonare a unei camere de presiune înaltă se obţine prin determinarea punctelor de tranziţie ale mai multor elemente (fig. 3), situate în întregul domeniu de măsură [6].

Această curbă exprimă dependenţa dintre presiunea realizată în interiorul camerei şi presiunea teoretică calculată din forţa de presare şi secţiunea interioară a camerei, curbă care depinde de forma şi de dimensiunile geometrice ale ansamblului cameră-pistoane.

În figura 2 se reprezintă variaţia rezistenţei electrice, în funcţie de presiunea aplicată, pentru un fir de bismut introdus în cilindrul de AgCl, fixat concentric în cilindrul izolant din talc sau pirofilită, după montajul redat în figura 1.

Tabela 1

VALORILE PRESIUNILOR TRANSFORMĂRILOR DE FAZĂ ALE DIFERITELOR ELEMENTE, UTILIZATE LA ETALONARE [6].

Metal	Presiunea, kbari	Metal	Presiunea, kbari
Bismut I—II	25,4	Fier	130
Bismut II—III	26,7	Bariu II—III	141
Taliu	37	Plumb	161
Cesiu	42	Rubidiu	193
Bariu I—II	59	Calciu	375
Bismut V—VI	89		

* Institutul politehnic — Timişoara

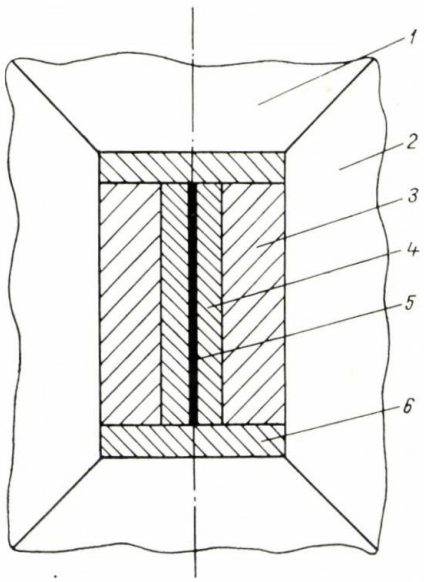


Fig. 1. Cameră de reacţie:
1 — poanson; 2 — cameră de presiune; 3 — cilindru din material izolant termic şi electric (pirofilită, $Al_2(OH)_2(Si_2O_5)_2$ sau talc, $Mg_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$ etc.); 4 — cilindru din mediu hidrostatic (AgCl, NaCl etc.); 5 — fir metalic (Bi, Tl, Ba etc.); 6 — pistoane cilindrice.

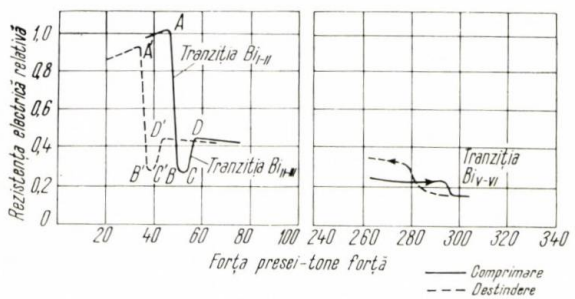


Fig. 2. Variaţia rezistenţei electrice a bismutului în funcţie de forţa de presare.

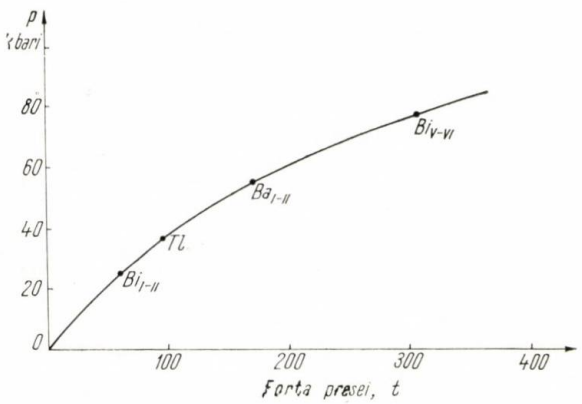


Fig. 3. Presiunea din camera de reacţie în funcţie de forţa de presare.

Pornind de la presiunea normală, rezistenţa electrică se schimbă treptat pînă în punctul A, cînd apare variaţia bruscă AB a rezistenţei la transformarea de fază Bi_{I-II}, la 25,4 kbari. Variaţia CD corespunde transformării de fază Bi_{II-III}, la 26,7 kbari, iar variaţia EF, transformării Bi_{V-VI}, la 89 kbari.

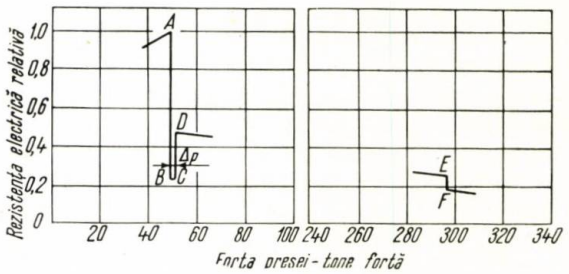


Fig. 4. Variaţia ideală a rezistenţei electrice a bismutului în funcţie de forţa de presare.

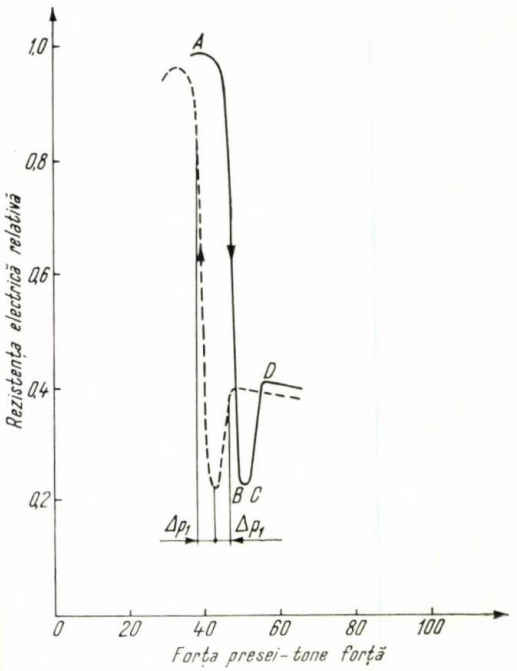


Fig. 5. Variaţia rezistenţei electrice a amestecului Bi + AgCl sau NaCl în funcţie de forţa de presare.

Pentru medii ce asigură o transmitere uniformă a presiunii la firul metalic, diagrama din figura 2 ar fi trebuit să se prezinte ca în figura 4.

Pentru variaţia Δp de 1,3 kbari, corespunzătoare transformărilor Bi_{I-II} şi Bi_{II-III}, cele două porţiuni AB şi CD ar trebui să se apropie foarte mult, în cazul mediilor hidrostatice ideale.

În realitate, pe figura 2, punctele de tranziţie apar depărtate, astfel încît cele două transformări se sesizează distinct. Mediul de transmitere a presiunii folosit nu este perfect hidrostatic. Valorile corespunzătoare acestor transformări reprezintă puncte de etalonare pentru forţa de acţionare.

Un dezavantaj important al sistemului care foloseşte dispozitivul arătat în figura 1 îl prezintă rezistenţa electrică foarte mică a firului, cu lungimea de cîţiva mm şi diametrul cuprins între 0,1 şi 2 mm.

S-a încercat mărirea rezistenţei metalului de etalonare prin înlocuirea sa cu un amestec de Bi şi AgCl sau NaCl. Dozînd în diferite proporţii aceste componente, se pot obţine rezistivităţi suficient de mari ale amestecului de Bi şi AgCl folosit la etalonare.

Determinările practice cu amestecuri de etalonare dau curbe de genul celei arătate în figura 5.

Această diagramă indică apariția unui gradient de presiune longitudinal și radial. Mărimea lor este dată de înclinarea porțiunilor AB și CD, corespunzătoare tranzițiilor Bi_{I-II}, respectiv Bi_{II-III}.

Dacă se micșorează lungimea *h*, se observă o diminuare a gradientului longitudinal de presiune.

Pentru mărirea rezistivității, se folosește o valoare a raportului AgCl/Bi mai mare, respectiv NaCl/Bi. La valori mari ale raportului, se pierde contactul electric al amestecului. Din punct de vedere hidrostatic, mărirea valorii raportului respectiv este avantajoasă (practic, se obțin rezultate bune la raportul 1: 1).

Realizarea sintezelor la presiuni și temperaturi ridicate necesită înconjurarea spațiului de reacție cu un strat de material ce trebuie să posede bune proprietăți de izolare termică și electrică în condițiile de lucru, concomitent cu asigurarea transmiterii cît mai uniforme a presiunii spre spațiul interior de reacție.

La operațiile de etalonare a presiunii în camerele de reacție, apariția unei tranziții nete la utilizarea firului metalic introdus într-un mediu cu bune proprietăți hidrostatice nu constituie o dovadă certă a uniformității presiunii în tot spațiul de reacție. Obișnuit, pot să apară diferențe apreciabile de presiune, în puncte diferite ale spațiului de reacție (în special, apar gradiente radiale de presiune). Utilizarea unor amestecuri de etalonare de tipul celor descrise redă mai bine repartiția presiunii în spațiul de reacție.

Bibliografie

1. Vereşciaghin, L. F., Zubova, E. V., Stupnikov, V. A., Jukovschi, Iu. K. Priborî i tehnica experimenta, **2**, 1973, p. 205.
2. Bradley, R. S. High Pressure Physics and Chemistry, **1**, Academic Press, London and New-York, 1963, p. 40—50.
3. Bendeliani N. A., Vereşciaghin, L. F. Priborî i tehnica experimenta, **4**, 1970. p. 21
4. Bridgman, P. W. The Physics of High Pressure, G. Bell and Sons, London, 1949.
5. Drickamer H. G., Balchan, A. S., Wentorf R. H., Modern very high pressure techniques, Butterworths, London, 1962, p. 25.
6. Bundy F. P., Wentorf, R. H., Modern very high pressure techniques, Butterworths, London, 1962, p. 1.

▲ ▲ ▲

RECENZIE

„Die Chemische Industrie und ihre Helfer 1973—1974" **(Industria chimică și auxiliarii ei în 1973—1974),** ediția Selka, editura „Industrieschau" — Darmstadt, 584 pag.

Anul acesta a apărut din nou ghidul pentru consumatorii de produse chimice din industrie și comerț, un volum de mare întindere, care prin felul sugestiv în care este elaborat, constituie o vitrină a industriei chimice din R. F. Germania.

Cartea este alcătuită din două părți principale și anume: „Industria chimică și auxiliarii ei — livrare" 150 pag. și „Ghid pentru cumpărători, firme, informații" 435 pag. Aceste părți ale volumului, cuprind capitole cu titluri destul de explicative, așezate în ordine sistematică pentru a înlesni orientarea celor interesați.

1. Reclame și oferte ale sectoarelor care livrează produse chimice.
2. Privire generală asupra actualei conjuncturi; acest capitol a fost întocmit de societatea de studiere a consumului, a pieții și a desfacerii, din Nürenburg.
3. Domenii de specialitate și noutăți. În acest capitol sînt cuprinse printre altele și articole de sinteză referitoare la ultimele noutăți în tehnică și metode noi de lucru.
4. Index de reclame cu sumarul alfabetic al surselor, adrese, alte indicații, date utile de fabricație.
5. Adrese ale firmelor de livrare și alte indicații însoțite de un index alfabetic al produselor, repartizate pe domenii, denumirea produselor.
6. Index de firme, completat cu informații detaliate referitoare la structura întreprinderilor și programelor de producție ale unităților industriale.

În afară de denumirile firmelor din R.F. Germania mai sînt prezentate și firme străine pe teritoriul Germaniei ca de exemplu firma României, „Contichemie" din Frankfurt, sau firma cehoslovacă „Chemapol".

Volumul cuprinde și recenzii ale unor cărți de specialitate cu datele respective de cumpărare ca de exemplu: „Compendium pentru țările subdezvoltate", prof. dr. ing. A. Havemann; „Chimia și aplicațiile radiațiilor", dr. H. Drawe; „Tehnica apelor reziduale" autor K. K. R. Dietrich; „Proiecte și instalații în industria tehnologică", dipl. ing. H. May etc.

Articole de sinteză completează informarea cititorilor, cum este cel referitor la conjunctura actuală, scris de K.F. Jonasson intitulat „Industria chimică a ieșit din impas".

Ghidul industriei chimice mai cuprinde și prospecte separate precum și o serie de ilustrații într-o execuție grafică deosebită.

D. DRODTLOFF

● ● ●

R. Z. Tudose şi Gh. Cristian*

Mecanismul uscării materialelor. Modelul de uscare fără migrarea umidităţii

Studiile referitoare la cinetica uscării au scos în evidenţă trei tipuri principale de comportări:

— materiale cu o perioadă constantă a vitezei de uscare şi două perioade descrescătoare;

— materiale cu o perioadă constantă şi o perioadă descrescătoare;

— materiale cu viteză de uscare continuu descrescătoare.

Perioada de uscare cu viteză constantă poate fi explicată pe baza unui mecanism foarte simplu. În această perioadă, umiditatea suprafeţei materialului, scăldată de agentul de uscare, este mai mare decît umiditatea de echilibru, evaporarea are loc pe suprafaţă şi procesul este controlat de viteza de evaporare şi de rezistenţa stratului gazos de la interfaţă.

În perioada cu viteză descrescătoare, evaporarea umidităţii are loc în interiorul stratului şi viteza globală poate fi controlată de viteza de evaporare, de difuziunea internă a vaporilor şi de difuziunea externă. Apariţia mai multor procese elementare, precum şi alte fenomene, complică mecanismul uscării în perioadele cu viteză descrescătoare.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a propus şi s-a descris un model general al uscării şi două modele particulare, pe baza cărora s-a încercat explicarea mecanismului uscării materialelor.

Modelări ale uscării materialelor au mai fost făcute de T o e i şi colaboratorii [2, 3]. Pentru a explica mecanismul complicat al uscării în perioada a doua de scădere a vitezei, T o e i şi H a y a s h i [2] au propus un model conform căruia materialul este separat într-o zonă uscată şi una umedă, iar evaporarea are loc la limita de separaţie dintre zone. Vaporii formaţi difuzează spre exterior, prin zona uscată. Pentru uscarea corpurilor capilaroporoase, T o e i şi O k a z a k i [3] au propus un model conform căruia materialul este format din trei zone: zona uscată, zona umedă şi, între acestea, zona de evaporare internă. Vaporii din zona de evaporare difuzează, prin zona uscată, spre exterior.

G a r s i d e şi colaboratorii [5] au studiat uscarea granulelor de îngrăşământ într-un uscător rotativ. Ei au ajuns la concluzia că transportul umidităţii în timpul procesului de uscare are loc în stare de vapori. Mecanismul propus constă în difuziunea vaporilor de la un front interior situat între zona umedă şi zona uscată. De reţinut că au lucrat cu umidităţi mai mici de 5%.

Într-o lucrare recentă [4] s-au prezentat, într-o formă îmbunătăţită, modelele propuse anterior [1]. Pe baza modelărilor făcute [1, 4], se consideră că esenţială pentru mecanismul uscării este migrarea umidităţii în stare lichidă. Din acest punct de vedere, se poate constata că există corpuri la care viteza de migrare este zero şi corpuri cu viteză de migrare finită, mai mare decît zero.

În lucrarea de faţă, se discută modelul cu viteză de migrare nulă, stabilindu-se ecuaţii, pe baza consideraţiilor teoretice, cu ajutorul cărora s-a calculat viteza de uscare a materialelor la care nu are loc migrarea umidităţii. Rezultatele experimentale se compară cu cele teoretice.

Teorie

Ca model fizic pentru uscarea materialelor la care viteza de migrare este zero, s-a considerat o capilară dreaptă (fig. 1), cu rază constantă şi închisă la un capăt. La începutul procesului, capilara este complet umplută cu lichid. Paralel cu capătul deschis al capilarei, trece un curent de aer, cu o viteză şi temperatură constante. Instalaţia folosită pentru experimentare şi condiţiile de lucru au fost prezentate într-o lucrare anterioară [4]. Pe măsura evaporării umidităţii din capilară, suprafaţa lichidului se deplasează treptat spre interiorul capilarei. Umiditatea evaporată de pe suprafaţa lichidului difuzează prin capilară spre capătul deschis, apoi difuzează prin filmul limită exterior în masa curentului de aer.

Pentru a stabili expresia de calcul a vitezei de evaporare, trebuie determinată distribuţia presiunii parţiale a vaporilor de lichid în porţiunea de capilară din care s-a evaporat umiditatea. Un bilanţ de materiale, pentru această porţiune de capilară, permite să se stabilească următoarea ecuaţie:

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = D_v \nabla^2 p \qquad (1)$$

Dacă se ţine cont că în capilară difuziunea are loc după o singură direcţie şi se consideră regimul cvasistaţionar, ecuaţia (1) se reduce la forma:

$$D_v \frac{\mathrm{d}^2 p}{dl^2} = 0 \qquad (2)$$

Se consideră coeficientul efectiv de difuziune, D_v, constant şi ecuaţia (2) poate fi rezolvată cu ajutorul condiţiilor limită aplicate la capătul deschis al capilarei şi la suprafaţa de evaporare:

$$\begin{aligned} D_v \frac{dp}{dl} &= k_g (p - p_a) && \text{pentru } l = L \\ p &= p_s = p_o \, e^{-\frac{2M\sigma}{\rho R T r}} && \text{pentru } l = l_u \end{aligned} \qquad (3)$$

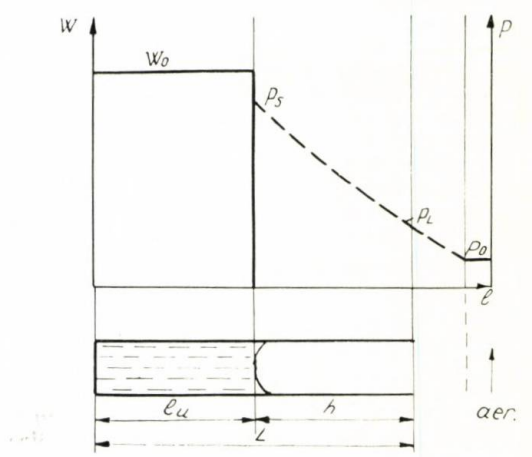


Fig. 1. Modelul fizic al materialelor cu viteză de uscare continuu descrescătoare.

* Institutul politehnic — Iaşi

Prin rezolvarea ecuației (2), cu ajutorul condițiilor limită (3) pentru distribuția presiunii parțiale a vaporilor în lungul capilarei, se obține expresia:

$$\frac{p}{p_o} = e^{-\frac{2M\sigma}{\rho RT\, r}} - \frac{K_{Sh}\left(e^{-\frac{2M\sigma}{\rho RT\, r}} - \frac{p_a}{p_o} \right)}{1 + K_{Sh}\,(1 - \lambda_u)} (\lambda - \lambda_u) \qquad (4)$$

în care:

$$K_{Sh} = \frac{k_g\, L}{D_v} \qquad (5)$$

Aici, K_{Sh} este un număr adimensional, de forma numărului Sherwood, care conține coeficientul de transfer prin stratul limită exterior și coeficientul efectiv de difuziune interior, deci este un număr care compară difuziunea internă cu cea externă. Acest număr adimensional a fost denumit comparatorul Sherwood.

Dacă se lucrează cu macrocapilare, atunci presiunea de vapori pe suprafețe curbe se poate considera egală cu aceea de pe suprafețe plane. În acest caz, ecuația (4) se reduce la forma:

$$\frac{p}{p_o} = 1 - \frac{K_{Sh}\left(1 - \frac{p_a}{p_o}\right)}{1 + K_{Sh}\,(1 - \lambda_u)} (\lambda - \lambda_u) \qquad (6)$$

Plecînd de la ecuația de difuziune a lui Fick, scrisă sub forma:

$$\frac{dG}{Sd\tau} = -\frac{D_v}{RT}\frac{dp}{dl} \qquad (7)$$

în care: $dG = d\,[\rho S\,(L - l_u)]$ și înlocuind $\frac{dp}{dl}$ din ecuația (6) pentru viteza de evaporare se obține expresia:

$$U = \frac{\frac{k_g}{RT}(p_s - p_a)}{1 + K_{Sh}\,(1 - \lambda_u)} \qquad (8)$$

Din ecuația (8) rezultă, pentru cazul $l_u = L$, viteza maximă de evaporare:

$$U_M = \frac{k_g}{RT}(p_s - p_a) \qquad (9)$$

Se poate constata că λu variază între unu și zero. Valoarea unu corespunde momentului în care capilara este plină cu lichid, iar valoarea zero, cazului în care s-a evaporat tot lichidul din capilară. De asemenea λ_u este identic cu umiditatea existentă în capilară la un moment dat, dacă această umiditate este raportată la umiditatea inițială.

Folosind ecuația (9), se obține viteza de evaporare sub formă adimensională:

$$\frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + K_{Sh}\,(1 - w)} \qquad (10)$$

Reprezentînd raportul U/U_M funcție de w, pentru diferite valori a comparatorului Sherwood, se obțin curbe de forma celor prezentate în figura 2.

Timpul curent de evaporare se obține prin integrarea ecuației vitezei, scrisă sub următoarea formă:

$$-\rho\frac{dl_u}{d\tau} = \frac{U_M}{1 + K_{Sh}\,(1 - l_u/L)} \qquad (11)$$

Prin integrarea ecuației (11), rezultă:

$$\tau = \frac{L\rho}{U_M}(1 - \lambda_u)\left[1 + \frac{K_{Sh}}{2}(1 - \lambda_u)\right] \qquad (12)$$

Raportul $L\rho/U_M$ are dimensiunile unui timp notat cu τ_o și, ținînd cont de faptul că λ_u este identic cu umiditatea w, pentru timpul adimensional de evaporare se obține expresia:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = (1 - w)\left[1 + \frac{K_{Sh}}{2}(1 - w)\right] \qquad (13)$$

Timpul total de evaporare corespunzător îndepărtării întregii cantități de umiditate din capilară, rezultă prin integrarea ecuației (11) între limitele 0 la τ_t sau prin particularizarea ecuației (13),

$$\frac{\tau_t}{\tau_0} = 1 + \frac{K_{Sh}}{2}. \qquad (14)$$

Din ecuația (14) se constată că timpul total adimensional de evaporare este funcție numai de comparatorul Sherwood.

Reprezentînd variația umidității w, funcție de timpul adimensional de evaporare, pentru diverse valori ale comparatorului Sherwood, se obțin curbe de forma celor prezentate în figura 2. Se observă că, o dată cu creșterea valorii comparatorului Sherwood, durata procesului de evaporare devine mai mare, ceea ce se explică prin creșterea rezistenței procesului de difuziune internă.

Rezultate experimentale

Cercetările experimentale s-au făcut cu un set de cinci capilare, cu diametrele de 0,057; 0,32; 0,62; 1,0 și 1,57 mm. S-a lucrat cu temperaturi ale aerului cuprinse între 30 și 80°C și viteze cuprinse între 0,4 și 4 m/s. Ca lichid pentru evaporare s-a folosit apa distilată. Nivelul lichidului în capilară s-a citit cu ajutorul unui catetometru. Capilarele au fost acoperite

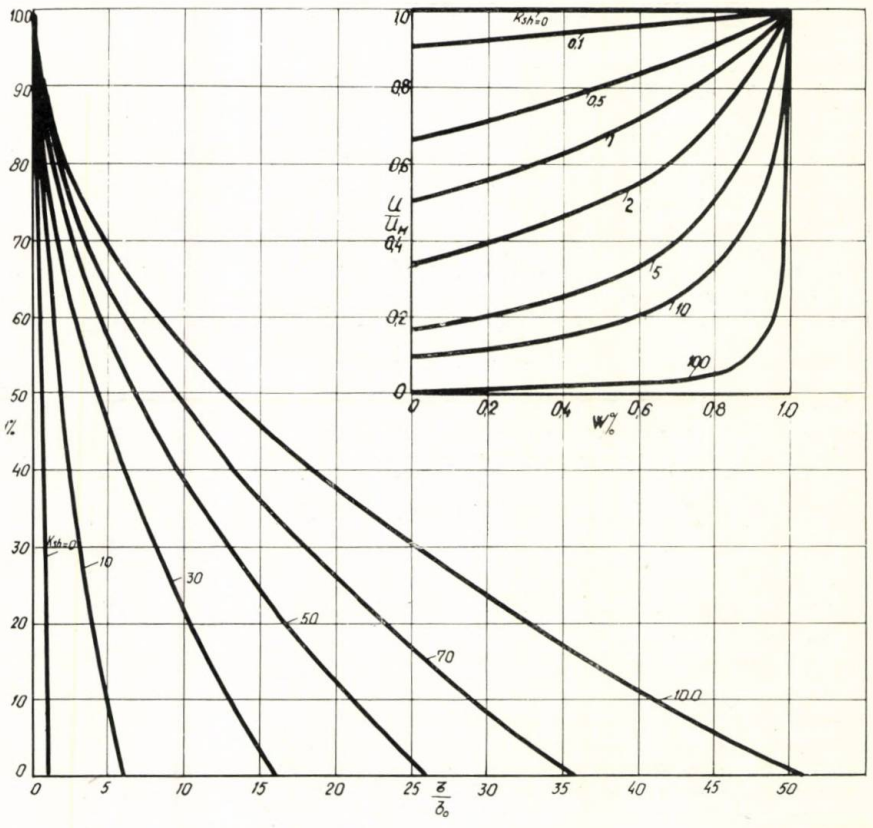
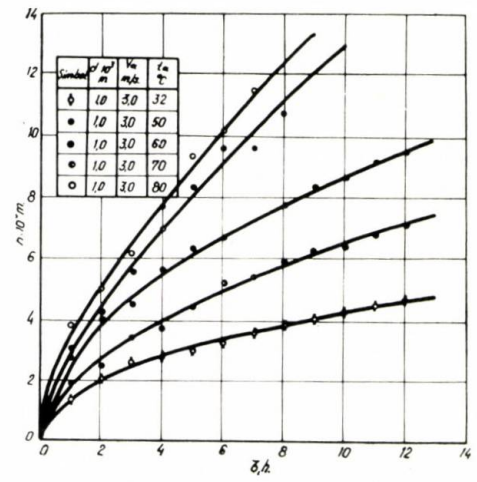
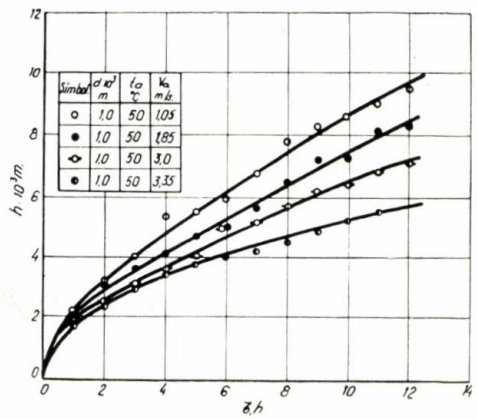


Fig. 2. Variația vitezei adimensionale de evaporare, funcție de umiditate și variația umidității, funcție de timpul adimensional de evaporare, pentru diferite valori ale comparatorului Sherwood.



a.



b.

Fig. 3. Variația înălțimii lichidului evaporat, funcție de timp.

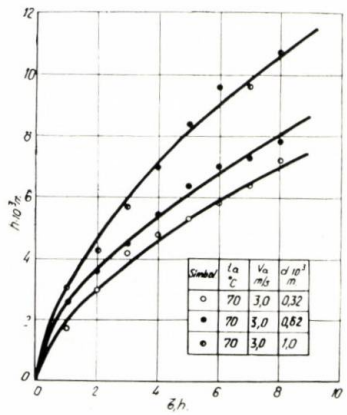


Fig. 4. Variația înălțimii lichidului evaporat, funcție de timp.

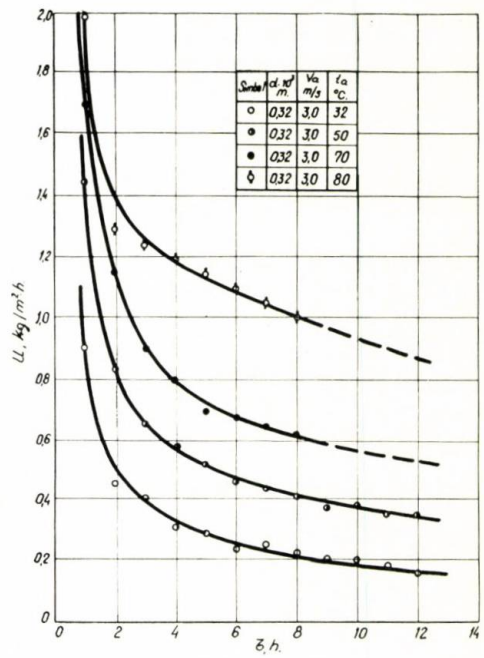
cu un manșon textil care a fost permanent umectat, astfel că temperatura lichidului în capilară s-a menținut egală cu temperatura termometrului umed.

Viteza cu care se îndepărtează apa din capilare depinde de diametrul capilarei, temperatura și viteza aerului. Curbele de variație a înălțimii lichidului evaporat, funcție de timp, pentru toate condițiile de lucru, au aceeași formă.

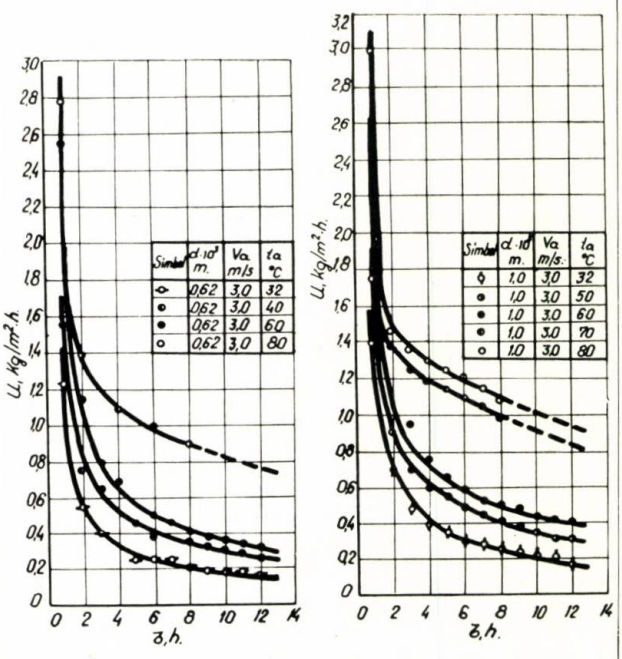
În figura 3-a sînt trasate curbele de variație a înălțimii lichidului evaporat, funcție de timp, într-o capilară cu diametrul de 1 mm, pentru o viteză a aerului de 3 m/s și pentru cinci temperaturi diferite ale agentului de uscare. În figura 3-b sînt trasate curbele de variație a înălțimii lichidului evaporat, funcție de timp, pentru o temperatură a aerului de 50°C și patru viteze diferite ale agentului de uscare. Din reprezentările de mai sus, se observă că, o dată cu creșterea temperaturii aerului, crește mult cantitatea de lichid evaporat și scade cu creșterea vitezei agentului de evaporare.

Într-o altă serie de determinări, s-a studiat influența diametrului capilarei asupra vitezei de evaporare (fig. 4).

În figura 4 s-au reprezentat curbele de variație a înălțimii lichidului evaporat, funcție de timp, pentru trei capilare cu



a.



b. c.

Fig. 5. Variația vitezei de evaporare, funcție de timp:
a) $d = 0{,}32$ mm; b) $d = 0{,}62$ mm; c) $d = 1{,}0$ mm.

diametru diferit. Se observă că înălțimea lichidului evaporat crește o dată cu creșterea diametrului capilarei.

Alte determinări experimentale, obținute în grafice cu aceleași coordonate, au fost prelucrate și exprimate sub forma dependenței vitezei de evaporare, funcție de timp (fig. 5).

În figura 5 s-a reprezentat variația vitezei de evaporare, funcție de timp, pentru temperaturi diferite ale aerului și trei diametre diferite. În primul interval se remarcă o scădere puternică a vitezei de evaporare, explicată prin apariția, pe lîngă rezistența la difuziunea externă, a rezistenței la difuziunea prin capilară. Ultima rezistență crește continuu cu scăderea nivelului și devine determinantă de proces. De asemenea, se constată că temperatura agentului de uscare are influență dominantă asupra vitezei de îndepărtare a umidității din capilară. În toate cazurile, rezultă o creștere substanțială a vitezei de uscare cu creșterea temperaturii.

Pentru compararea rezultatelor experimentale cu valorile teoretice, este necesară cunoașterea coeficientului de transfer de masă și a coeficientului efectiv de difuziune în capilară. Coeficientul de transfer de masă s-a determinat la capilare complet umplute cu lichid și al căror nivel a fost menținut constant [4]. Pe baza rezultatelor experimentale, s-a stabilit o ecuație criterială de forma:

$$Sh = 2 + 9{,}1 \cdot 10^{-3} Re^{\cdot 0{,}65} \cdot Sc^{0{,}5} \qquad (15)$$

din care se poate calcula coeficientul de transfer de masă. În numărul Sherwood, s-a introdus ca lungime caracteristică diametrul capilarei.

Coeficientul efectiv de difuziune a fost determinat, cu ajutorul aceloraşi capilare ca şi coeficientul de transfer de masă, la temperatura de 40, 60 şi 70°C [4]. În toate cazurile studiate, s-a constatat scăderea coeficientului efectiv de difuziune cu distanța de la partea superioară a capilarei. Scăderea coeficientului de difuziune s-ar datora diminuării difuziunii convective.

Compararea rezultatelor experimentale cu valorile teoretice s-a făcut pentru două capilare (fig. 6). În acest scop, s-a calculat raportul U/UM, funcție de înălțimea lichidului evaporat.

Din figura 6, se constată o concordanță satisfăcătoare între rezultatele experimentale şi valorile teoretice. Această concordanță este cu atît mai bună, cu cît crește cantitatea de lichid evaporat.

Rezultatele experimentale obținute cu ajutorul capilarelor au fost extinse la uscarea straturilor de granule. În acest scop, s-au supus uscării straturi de nisip cuarțos de granulație 0,9 şi 0,65 mm. Uscarea s-a făcut într-o tavă de material plastic, izolată termic pe cinci fețe cu un strat de plută. Rezultatele experimentale, (fig. 7, curbele 1 şi 2) pun în evidență un mecanism de uscare cu trei perioade, adică o perioadă de uscare cu viteză constantă şi două perioade de scădere a vitezei. Perioada de uscare cu viteză constantă se caracterizează printr-o migrare intensă a umidității în stare lichidă. Pentru a elimina migrarea, s-a acoperit nisipul cu o peliculă de parafină, prin introducerea într-o soluție de 3,5% parafină în tetraclorură de carbon. În felul acesta, s-au conferit granulelor proprietăți hidrofobe. Nisipurile tratate cu parafină s-au amestecat cu apă într-o proporție astfel aleasă, încît umiditatea acestuia a fost cu mult mai mare decît prima umiditate critică.

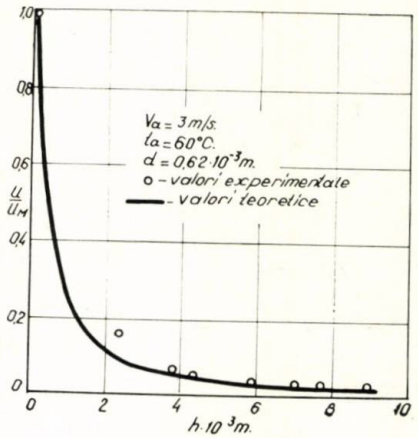
Nisipul hidrofobizat a fost supus uscării în aceleași condiții ca şi nisipul netratat. S-au obținut curbe care indică o viteză de uscare continuu descrescătoare (fig. 7, curbele 3 şi 4).

Pe baza rezultatelor obținute cu ajutorul capilarelor şi a straturilor de nisip hidrofobizat se poate trage concluzia că, în ambele cazuri, uscarea decurge după modelul fără migrarea umidității. În cazul straturilor, în interiorul materialului se formează două zone: o zonă uscată şi una umedă, iar evaporarea are loc la limita dintre zone.

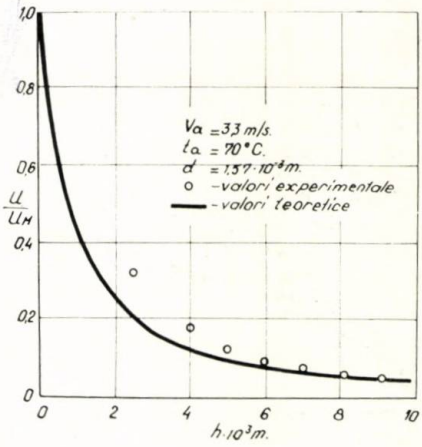
Compararea rezultatelor experimentale, obținute cu straturi hidrofobizate, cu rezultatele teoretice, impune determinarea coeficientului de transfer de masă. Pentru determinare, s-a folosit aceeași tavă în care s-a făcut uscarea, dar umplută complet numai cu apă. Prin cîntărire, s-a determinat cantitatea de apă evaporată în timp. Rezultatele experimentale au fost prelucrate şi s-a obținut următoarea ecuație criterială pentru determinarea coeficientului de transfer de masă:

$$Sh = 2 + 0{,}082 \cdot Re^{0{,}75} \cdot Sc^{0{,}5} \qquad (16)$$

În numărul Sherwood s-a introdus ca mărime caracteristică lungimea tăvii.



a.



b.

Fig. 6. Corelarea rezultatelor experimentale cu valorile teoretice.

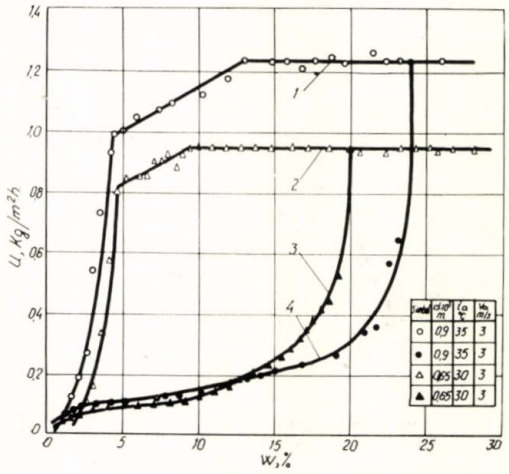


Fig. 7. Curbele de uscare a nisipului cuarțos.

În figura 8 s-a reprezentat dependența dintre viteza de uscare, exprimată sub formă adimensională, şi umiditatea stratului, obținută pe cale experimentală, cu straturi de nisip natural (curbele 1) şi hidrofobizat (curbele 2). Pe același grafic sînt trasate curbele teoretice stabilite pentru modelul de uscare fără migrarea umidității. Se remarcă o bună concor-

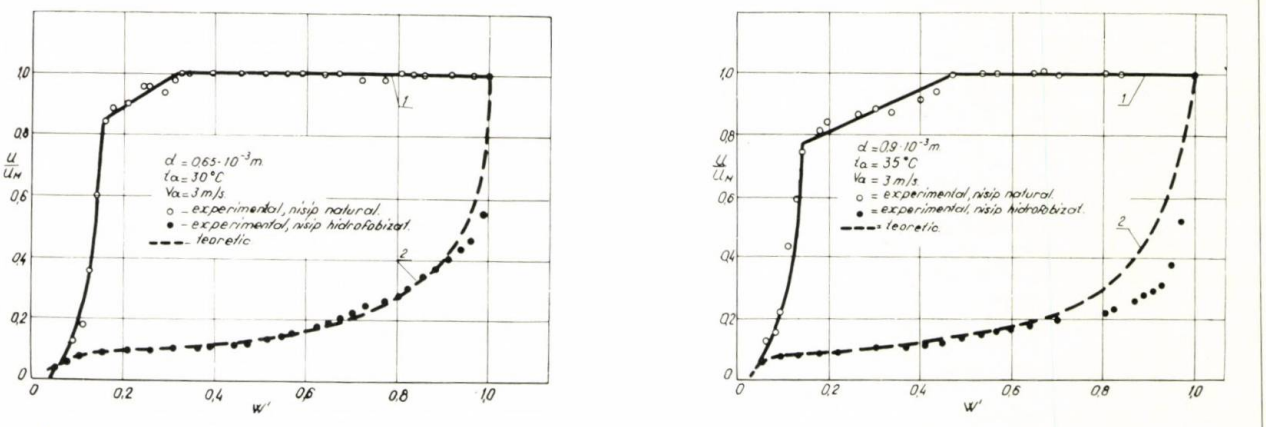


Fig. 8. Compararea rezultatelor teoretice cu cele experimentale la uscarea straturilor de nisip cuarțos hidrofobizat.

danță între valorile teoretice și experimentale. La curba 2 din figura 8 se obține, pe un anumit domeniu, o diferență între datele experimentale și rezultatele teoretice. Aceasta se datorește faptului că s-a neglijat variația coeficientului de difuziune pe înălțimea stratului.

Discuții

Din analiza făcută în prezenta lucrare, rezultă că un rol foarte important în mecanismul uscării îl are migrarea umidității în stare lichidă. Există materiale la care umiditatea migrează (și acestea sînt cele mai multe), și materiale la care migrarea este inexistentă.

Cel mai simplu mecanism de uscare se întîlnește la acele materiale la care viteza de migrare a umidității este egală cu zero. La materialele la care uscarea decurge după acest model, evaporarea are loc pe o suprafață care progresează treptat spre interior. În material există, în tot timpul procesului de uscare, o zonă uscată și o zonă umedă. Evaporarea are loc pe interfața dintre aceste două zone.

În lucrare, s-a luat în considerație numai procesul de transfer de masă, adică difuziunea internă și externă a vaporilor. Întrucît aceste procese elementare se petrec în serie, unul din ele sau ambele pot fi determinante. Pentru a pune în evidență procesul elementar determinant, s-a introdus comparatorul Sherwood, un număr adimensional, care compară viteza difuziunii externe cu viteza difuziunii interne. Funcție de valoarea comparatorului Sherwood, se poate stabilii procesul elementar determinant. În domeniul comparatoarelor Sherwood mici, $k_g < D_v$, difuziunea exterioară este determinantă de proces, deci viteza de uscare este apropiată ca valoare de viteza maximă. Pentru valori mari ale comparatorului Sherwood, $k_g > D_v$, difuziunea interioară este determinantă de proces, iar viteza de uscare scade mult în timpul îndepărtării umidității.

Modelul fizic care redă mecanismul uscării materialelor la care nu are loc migrarea umidității este format dintr-o capilară dreaptă, închisă la un capăt. La evaporarea umidității din capilară se obțin curbe continuu descrescătoare. Aceleași rezultate s-au obținut și cu straturi de granule hidrofobizate. În toate aceste cazuri, difuziunea interioară este determinantă de proces. Difuziunea externă poate influența procesul global numai pe un interval foarte scurt de timp de la începutul uscării.

Extinderea rezultatelor teoretice stabilite pentru modelul fizic la straturile de granule a dus la rezultate satisfăcătoare. Aceasta face să se considere că, folosind alte modele fizice, se va putea explica mecanismul uscării tuturor materialelor.

Notații

D — coeficient de difuziune, m^2/s;
D_v — coeficient efectiv de difuziune a vaporilor, m^2/s;
d — diametrul capilarei, m;
h — înălțimea de capilară de pe care s-a evaporat lichid, m;
M — masa molară;
k_g — coeficient de transfer de masă, m/h;
L — lungimea capilarei sau grosimea stratului, m;
l — lungime curentă, m;
l_u — înălțimea lichidului în capilară, m;
p — presiunea parțială a vaporilor de apă, N/m^2;
p_o — presiunea de vapori pe suprafețe plane, N/m^2;
p_a — presiunea parțială a vaporilor de apă în aer, N/m^2;
p_s — presiunea de saturație a vaporilor de apă, N/m^2;
r — raza de curbură a suprafeței lichidului în capilară, m;
R — constanta gazelor, j/mol. grad;
S — secțiunea capilarei, m^2;
$Re = \frac{d_{ech} \cdot v_a}{\nu}$, numărul Reynolds;
$Sh = \frac{k_g l}{D}$, numărul Sherwood;
$Sc = \nu/D$, numărul Schmidt;
K_{Sh} — comparatorul Sherwood, ecuația (5);
t_a — temperatura aerului, °C;
T — temperatura absolută, °K;
U — viteza de evaporare (uscare), kg/m^2h;
U_M — viteza maximă de evaporare (uscare), kg/m^2h;
v_a — viteza aerului, m/s;
w — umiditate, kg/kg;
ν — viscozitatea cinematică, m^2/s;
ρ — densitatea lichidului, kg/m^3;
τ — timpul, s;
λ — grosimea relativă;
λ_u — lungimea relativă a zonei umede.

Bibliografie

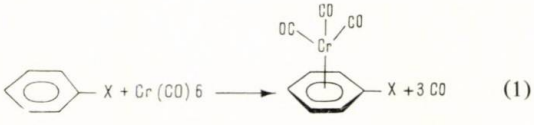
1. Tudose, R. Z. și Cristian, Gh. Rev. chimie, **22**, nr. 9, 1971, p. 550.
2. Toei, R. și Hayashi, S. Memoirs of the Fac. Eng., Kyoto Univ., **25**, 1963, p. 457.
3. Toei, R. și Okazaki, M. J. Eng. Fiz. **19**, nr. 3, 1966, p. 464.
4. Tudose, R. Z. și Cristian, Gh., Bul. Inst. Polit. Iași, (sub tipar).
5. Garside, J., Lord, L. W. și Reagon, R., Chem. Eng. Sci., **27**, 1970, p. 1133.

* * *

S. I. Roşca şi Sînziana Roşca*

Reacţii de substituţie nucleofilă la complecşi tricarbonil-metal-aromatici

Complecşii tricarbonil-metal-aromatici se formează în reacţia compuşilor aromatici cu metal-carbonili, îndeosebi hexacarbonil de crom [1—3] (1).



(1)

În aceşti complecşi, ligandul aromatic prezintă modificări remarcabile ale reactivităţii în raport cu compuşii aromatici „liberi" (necomplexaţi). Una din reacţiile interesante, din acest punct de vedere, este substituţia nucleofilă la inelul aromatic. Între primele rezultate experimentale privind comportarea chimică a complecşilor, W h i t i n g şi N i c h o l l s [3] menţionează reacţia complexului clorbenzen-tricarbonil-crom cu metoxid de sodiu, în metanol, cu formarea complexului de anisol. Reacţia decurge cu randament de 90%, în condiţii mult mai blînde (reflux, 12 ore) decît cele cerute de substituţia clorbenzenului.

Creşterea reactivităţii unui substrat de tipul compuşilor aromatici neactivaţi, de o inerţie recunoscută în substituţia nucleofilă (inerţie care limitează sensibil aplicaţiile în scop preparativ ale acestei reacţii) este, desigur, de natură să suscite interes. În ciuda acestui fapt, cercetările dedicate problemei substituţiei nucleofile la complecşi tricarbonil-metal-aromatici sînt relativ sumare [4—5].

Sînt de notat rezultatele măsurătorilor cinetice pentru reacţia complecşilor de fluorbenzen şi clorbenzen cu metoxid de sodiu în metanol, care arată că cinetica este de ordinul doi şi secvenţa de reactivitate F > Cl, [4]. Materialul experimental existent este încă insuficient pentru a duce la concluzii privind mecanismul, reactivitatea şi în legătură cu aceasta utilitatea reacţiei ca metodă de sinteză.

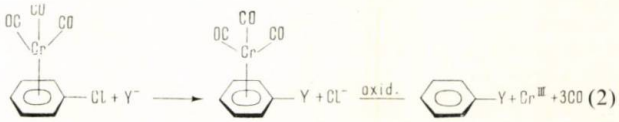
În lucrarea de faţă sînt prezentate rezultate noi privind substituţia nucleofilă la complecşi tricarbonil-metal-aromatici: sînt examinate posibilităţile de extindere a reacţiei pentru alţi agenţi nucleofili, influenţa naturii substratului şi solventului asupra reactivităţii şi mecanismul probabil al reacţiei.

REZULTATE ŞI DISCUŢII

1. Reacţii cu diferiţi agenţi nucleofili

Un prim obiectiv îl constituie încercarea de a extinde reacţia de substituţie nucleofilă a complecşilor pentru diferiţi agenţi nucleofili şi de a stabili, pe această cale, posibilitatea de generalizare a observaţiei privind creşterea reactivităţii, consemnată în cazul reacţiei cu metoxid de sodiu.

Procedura generală (schema 2) constă în tratarea complexului clorbenzen-tricarbonil-crom cu reactantul nucleofil, într-un solvent adecvat, urmată de oxidarea blîndă a produsului brut pentru descompunerea complexului şi recuperarea compusului aromatic. Acesta din urmă a putut fi identificat comod prin compararea cu probe autentice. Conversia a fost determinată prin dozarea ionului Cl^- (titrare potenţiometrică cu $AgNO_3$):



(2)

Alegerea solventului ca şi a celorlalte condiţii de reacţie (temperatură, timp) a fost făcută, pentru fiecare reactant nucleofil, folosind datele din literatură pentru reacţiile compuşilor aromatici activaţi [6] şi asimilînd, într-o primă aproximaţie, reactivitatea complexului clorbenzen-tricarbonil-crom cu aceea, larg studiată, a *p*-nitro-clorbenzenului.

Rezultatele sînt prezentate în tabela 1. În toate cazurile, s-au observat conversii ridicate în condiţii de reacţie moderate sau chiar blînde. Ele demonstrează reactivitatea deosebită a halogenului din nucleul aromatic, complexat în reacţii cu nucleofili variaţi: sînt incluşi reactanţi anionici (hidroxid, fenoxid), neutri (anilină) şi compuşi organomagnezieni.

Tabela 1

REACŢII DE SUBSTITUŢIE NUCLEOFILĂ LA COMPLEXUL CLORBENZEN-TRICARBONIL-CROM

Reactant nucleofil	Solvent	Condiţii de reacţie	Produs de reacţie indentificat	Conversie
KOPh	DMF	50°C 2 ore	$C_6H_5—O—C_6H_5$	92%
$C_6H_5NH_2$	Diglim	100°C 10 ore	$C_6H_5—NH—C_6H_5$	88%
KOH	DMSO	50°C 10 ore	1,3,5-tribrom* fenol	43%
C_6H_5MgBr	Et_2O	37°C 2 ore	$C_6H_5—C_6H_5$	75%

* După tratarea cu Br_2

* Institutul Politehnic Bucureşti

Din aceste date se poate deduce că în, toate cazurile studiate, reactivitatea complexului clorbenzentricarbonil-crom este mult mai mare decît a clorbenzenului, fiind probabil asemănătoare cu a *p*-nitroclorbenzenului. Faptul este confirmat şi de alte rezultate, relativ recente, care descriu reacţii ale complexului de fluorbenzen cu etoxid de sodiu, metil mercaptidă şi dimetilamină [5].

2. Măsurători ale vitezei de reacţie

Pentru obţinerea unor informaţii cantitative privind reactivitatea şi influenţa diferiţilor factori asupra acesteia, au fost efectuate măsurători ale vitezei reacţiei de substituţie nucleofilă la complecşi şi pentru comparaţie la *p*-nitro-clorbenzen.

În cazul reacţiilor cu fenoxid de potasiu în dimetilformamidă (DMF), constanta de ordinul doi observată (k_2^{obs}), calculată conform expresiei (3), prezintă o variaţie monotonă cu conversia:

$$\text{viteza} = k_2^{obs}\,[\text{Ar—Cl}]\,[\text{KOPh}] \qquad (3)$$

S-a dovedit că această alură cinetică a procesului se datoreşte unei disocieri incomplete din perechi de ioni a fenoxidului de potasiu în DMF (4), precum şi faptului că specia nucleofilă activă este anionul fenoxid liber [7].

$$\text{KOPh} \rightleftarrows \text{K}^+ + {}^-\text{OPh} \qquad (4)$$

Efectuînd măsurătorile cinetice la concentraţii iniţiale de fenoxid diferite, a fost posibilă determinarea constantei echilibrului (4) $K = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$mol $\cdot$ l^{-1} (DMF, 25°), valoare confirmată şi prin măsurători conductometrice [7]. Pe această bază, s-a determinat gradul de disociere din perechi de ioni a fenoxidului de potasiu (α) şi valorile $k_2 = \frac{1}{\alpha} \cdot k_2^{obs}$, prezentate în tabela 2.

Rezultatele din tabela 2 furnizează cîteva observaţii interesante:

Atrage atenţia, în primul rînd, reactivitatea deosebit de mare a complecşilor, reflectată de valorile k_2 care sînt de ordinul 10^{-5}—10^{-3} l $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ s^{-1}. O comparaţie directă cu reactivitatea clorbenzenului în aceleaşi condiţii nu este posibilă, deoarece vitezele, în acest caz, sînt prea mici pentru a fi măsurate. Folosind parametrii Arrhenius pentru reacţia clorbenzenului cu metoxid de sodiu, în metanol [8], se poate, totuşi, calcula o valoare $k_2 = 6 \cdot 10^{-16}$ l $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ s^{-1} (la 55,4°). Aceasta înseamnă că reactivitatea complexului în condiţiile menţionate este de peste 10^{11} ori mai mare decît cea a compusului aromatic liber.

O altă observaţie priveşte influenţa asupra reactivităţii a unor substituenţi introduşi în substrat. Au fost măsurate vitezele pentru complecşii de clorbenzen, substituiţi cu grupe metil în poziţiile *orto, meta* şi *para*, precum şi cu grupa amino în poziţia *meta*. Rezultatele arată că prezenţa acestor substituenţi (efecte +I, +E) se manifestă printr-o scădere a vitezei de reacţie, foarte asemănătoare cu cea descrisă în literatură pentru *p*-nitroclorbenzenul analog substituit [9], ceea ce sugerează o asemănare a mecanismelor celor două reacţii.

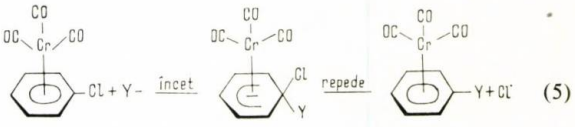
Un aspect interesant îl constituie folosirea ca mediu de reacţie a unui solvent aprotic dipolar (DMF). După cum se ştie, pentru nucleofili anionici de dimensiuni reduse, înlocuirea solventului protic cu unul aprotic dipolar se manifestă printr-o creştere importantă, uneori excepţională, a vitezei de reacţie [10]. Această comportare este evidentă şi în cazul substituţiei nucleofile la complecşi, la care pentru reacţia cu fenoxid de potasiu, la 25°C, constanta de ordinul doi este $k_2 = 4{,}7 \cdot 10^{-3}$ l $\cdot$ mol^{-1} $\cdot$ s^{-1}. Faptul că reacţia cu un agent de nucleofilicitate medie (fenoxid) are loc în DMF la temperatura camerei, cu viteză suficient de mare, pentru a permite aplicaţii în scop preparativ, ilustrează convingător reactivitatea excepţională a halogenului din nucleul aromatic complexat.

3. Mecanismul reacţiei

Cîteva din rezultatele experimentale prezentate constituie dovezi în favoarea unui mecanism de tip SN2 — aromatic pentru reacţia de substituţie nucleofilă a complecşilor. În acest sens, sînt menţionate: reactivitatea pronunţată faţă de agenţi nucleofili tipici şi care sînt baze relativ slabe (fenoxid, anilină); asemănarea ca reactivitate şi alură cinetică (inclusiv detaliile de acest gen ale reacţiei în DMF) a complecşilor cu *p*-nitro-halogen-derivaţii care constituie un substrat tipic pentru reacţii SN2-aromatice; influenţa unor substituenţi introduşi în substrat, foarte asemănătoare cu cea caracteristică mecanismului SN2-aromatic.

La acestea se adaugă şi următoarea dovadă: în reacţia cu metoxid de sodiu a complecşilor de *m*-clortoluen şi, respectiv, *p*-clortoluen nu are loc nici un fel de rearanjare.

Produşii de reacţie, identificaţi gaz-cromatografic, după oxidarea amestecului de reacţie, arată formarea practic exclusivă a izomerilor normali (tabela 3). Pe această bază, participarea unui mecanism benzinic este exclusă, singurul mecanism posibil (în acord cu cinetica de ordinul doi şi secvenţa de reactivitate $F > Cl$) rămînînd cel de tip SN2-aromatic (5):



(5)

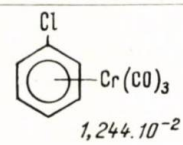
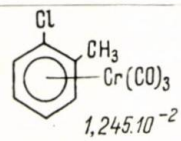
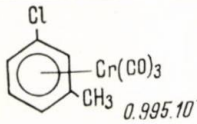
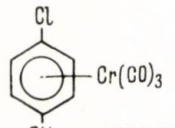
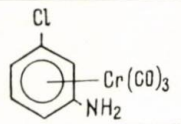
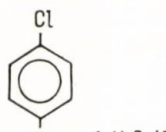
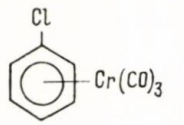
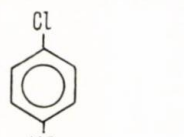
Tabela 3

ANALIZA PRODUŞILOR DIN REACŢIA COMPLECŞILOR DE *m*- ŞI *p*-CLORTOLUEN CU MeONa (după descompunere oxidativă)

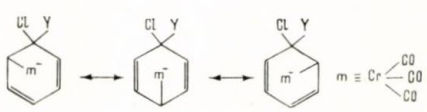
Substrat	Componente în produsul de reacţie (% molare)				Solvent
	o-metoxi-toluen	*m*-metoxi-toluen	*p*-metoxi-toluen	clor-toluen	
m-clortoluen-$Cr(CO)_3$	—	97	0,1	0,6	2,3
p-clortoluen-$Cr(CO)_3$	—	0,2	95,8	0,7	2,3

Tabela 2

MĂSURĂTORI CINETICE ÎN REACȚIA $Ar—Cl + Y^- \xrightarrow{k_2} Ar—Y + Cl^-$

Ar—Cl (conc. mol. l^{-1})	Y^- (conc. mol. l^{-1})	Solvent	Temperatura °C	k_2 l. mol.$^{-1}$ s^{-1}
 $1,244.10^{-2}$	MeO^- 0,1084	MeOH	55,4	$4,25 \cdot 10^{-5}$
 $1,245.10^{-2}$	MeO^- 0,1084	MeOH	55,4	$1,20 \cdot 10^{-5}$
 $0.995.10^{-2}$	MeO^- 0,1084	MeOH	55,4	$2,67 \cdot 10^{-5}$
 $1.360.10^{-2}$	MeO^- 0,1084	MeOH	55,4	$1,56 \cdot 10^{-5}$
 $1.155.10^{-2}$	MeO^- 0,1084	MeOH	55,4	$5,3 \cdot 10^{-6}$
 $1,140.10^{-2}$	MeO^- 0,1084	MeOH	55,4	$1,7 \cdot 10^{-5}$
 $1,130.10^{-2}$	PhO^- $2,20 \cdot 10^{-2}$ $3,51 \cdot 10^{-2}$ $5,22 \cdot 10^{-2}$	DMF	25	$4,7 \cdot 10^{-3}$
 $1,164.10^{-2}$	PhO^- $2,25 \cdot 10^{-2}$ $3,55 \cdot 10^{-2}$ $5,11 \cdot 10^{-2}$	DMF	25	$7,2 \cdot 10^{-5}$

Creşterea masivă a reactivităţii complecşilor se explică, fără îndoială, prin stabilizarea intermediarului de adiţie, de către restul metal-tricarbonil. Posibilitatea unei astfel de stabilizări este ilustrată de



(6)

structurile (6), care prevăd difuzarea sarcinii intermediarului în restul metal-tricarbonil [11].

Fiecare din legăturile Cr—CO poate prelua o parte din densitatea de electroni prin intensificarea fenomenului de donare inversă:

$$\overline{\ddot{C}}r—C\equiv\overset{+}{O} \leftrightarrow Cr=C=O$$

În acest mod, rezultă o amplă difuzare a sarcinii negative a intermediarului, care duce la scăderea

energiei acestuia, precum și a stării de tranziție care precede formarea sa și care determină viteza procesului. Rolul restului metal-tricarbonil este similar cu cel al unei grupe NO_2 situată în poziția *para*, ceea ce explică comportarea mult asemănătoare a complexului de clorbenzen cu *p*-nitro-clorbenzenul.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Clorbenzen-tricarbonil-crom. După procedeul descris în literatură [3], din 8,8 g (40 mmoli) $Cr(CO)_6$ și 9 g (80 mmoli) C_6H_5Cl în 60 ml diglim + 15 ml *n*-heptan, s-au obținut 3,8 g (46%, 1,6 g $Cr(CO)_6$ recuperat) complex cu p.t. 101°C, recristalizat din *n*-heptan (lit. [3] 102—103°C).

o-, m- și *p-Clortoluen.* Compușii din titlu au fost obținuți prin diazotarea toluidinelor corespunzătoare și înlocuirea grupei diazo cu clor [12].

o-Clortoluen-tricarbonil-crom. După procedeul folosit la clorbenzen, din 3,3 g (15 mmoli) $Cr(CO)_6$ și 3,8 g (30 mmoli) *o*-clortoluen, s-au obținut 1,1 g (34%, 0,6 g $Cr(CO)_6$ recuperat), complex cu p.t. 95°C (din *n*-heptan). Găsit: C, 45,79; H, 3,03; Cl, 13,28, Cr, 19,94. Calculat pentru $C_{10}H_7ClCr$: C, 45,73; H, 2,69; Cl, 13,50; Cr, 19,80.

m-Clortoluen-tricarbonil-crom. Din 3,3 g (15 mmoli) $Cr(CO)_6$ și 3,8 g (30 mmoli) *m*-clortoluen, s-au obținut 1,2 g (39%, 0,7 g $Cr(CO)_6$ recuperat), complex cu p.t. 125°C (din *n*-heptan). Găsit: C, 45,39; H, 2,59; Cl, 13,15; Cr, 19,97. Calculat pentru $C_{10}H_7O_3ClCr$: C, 45,73; H, 2,69; Cl, 13,50; Cr, 19,80.

p-Clortoluen-tricarbonil-crom. Din 3,3 g (15 mmoli) $Cr(CO)_6$ și 3,8 (30 mmoli) *p*-clortoluen, s-au obținut 1,4 g (45%, 0,7 $Cr(CO)_6$ recuperat), complex cu p.t. 86°C (lit. [13] 87—90°C).

m-Cloranilină-tricarbonil-crom. Din 1,1 g (5 mmoli) $Cr(CO)_6$ și 2,6 g (10 mmoli) *m*-cloranilină (Fluka, p.f. 228—229°/760 mm), s-au obținut 720 mg (66%, 0,2 g Cr $(CO)_6$ recuperat), complex cu p.t. 142°C (lit. [5] 144°C).

Reacția complexului de clorbenzen cu fenoxid de potasiu. Într-o fiolă, s-au introdus 370 mg (1,5 mmoli) complex de clorbenzen și 270 mg (2 mmoli) fenoxid de potasiu în 15 ml DMF și s-au încălzit timp de 2 ore, la 50°C. Amestecul de reacție a fost apoi turnat în 30 ml apă, extras cu benzen. Soluția benzenică a fost evaporată sub presiune redusă, reziduul tratat cu 2 ml H_2SO_4 conc., diluat cu apă și neutralizat cu NaOH 10%. După extracția cu eter, uscarea și evaporarea eterului, la presiune normală, s-au obținut 130 mg (51%) produs brut, identificat ca difenileter, prin compararea cu o probă autentică (gaz-cromatografie). Din soluția apoasă de la extracția cu benzen, prin titrarea potențiometrică a ionului Cl^- (cu $AgNO_3$ 0,025 N), s-a dedus o conversie de 92%.

Reacția complexului de clorbenzen cu anilină. Într-o fiolă, s-au încălzit, timp de 10 ore, la 100°C, un amestec format din 370 mg (1,5 mmoli) complex și 280 mg (3 mmoli) anilină în 7 ml diglim. După reacție, solventul și excesul de anilină au fost îndepărtate prin distilare sub presiune redusă (5 mm Hg), reziduul descompus cu 2 ml H_2SO_4 conc., diluat cu apă, neutralizat cu NaOH 10% și extras cu eter. După uscare și îndepărtarea eterului, s-au obținut 160 mg (63%) produs brut. După cromatografiere pe o coloană de alumină, s-au obținut 120 mg (47%) difenilamină, p.t. 52°C; p.t. mixt cu o probă autentică nu arată depresiune. Conversia (dozarea ionului Cl^-), 88%.

Reacția complexului de clorbenzen cu hidroxid de potasiu. S-au încălzit, timp de 10 ore, la 80°C, un amestec de 500 mg (2 mmoli) complex și 224 mg (4 mmoli) KOH în 20 ml DMSO. După reacție, solventul a fost îndepărtat prin distilare (5 mm Hg), iar reziduul tratat cu 40 ml apă de brom. Soluția apoasă a fost concentrată prin evaporare la 5 ml și filtrată fierbinte. În filtrat, la răcire, s-au format cristale albe, p.t. 96°C; p.t. mixt cu 2,4,6-tribromfenol 96°C. S-au obținut 158 mg (24%). Conversia, 43% (din dozarea ionului Cl^-).

Reacția complexului de clorbenzen cu compuși organo-magnezieni. Din 400 mg (2,5 mmoli) brombenzen și 60 mg (2,5 mmoli) magneziu în 7 ml eter absolut, s-a obținut compusul organomagnezian, la care s-a adăugat apoi o soluție de 500 mg (2 mmoli) complex de clorbenzen în 5 ml eter absolut. După 2 ore de încălzire la reflux, s-a descompus cu apă și s-a extras cu eter. Reziduul obținut după evaporarea eterului a fost tratat cu 2 ml H_2SO_4 conc., diluat neutralizat și extras din nou cu eter de petrol (p.f. 35—40°C). După uscare, soluția a fost trecută pe o coloană de alumină și, după îndepărtarea eterului, s-au obținut 195 mg (65%) cristale albe p.t. 70°C; p.t. mixt cu bifenil nu prezintă depresiune. Conversia, 75%.

Măsurători cinetice în reacția complecșilor de clorbenzen, o-, m-, p-clortoluen și m-cloranilină cu MeONa *în* MeOH. S-a obținut o soluție standard de metoxid de sodiu, prin dizolvarea a 1,6 g Na în 300 ml metanol, purificat după procedeul descris în literatură [14]; 50 ml din această soluție și, separat, o soluție de 0,3401 g complex de clorbenzen în 60 ml metanol s-au termostatat la 55,4°C. După 1 oră, cele două soluții s-au amestecat (timp zero). La intervale de timp de 1 oră, s-au scos probe de 10 ml, reacția a fost stopată în 10 ml HNO_3 0,1 N și s-a dozat ionul Cl^- prin titrare potențiometrică cu $AgNO_3$ 0,025 N. Păstrarea și manipularea soluției standard de MeONa, precum și scoaterea probelor s-au făcut sub atmosferă de argon.

În modul descris mai sus, s-au efectuat măsurători cinetice și pentru complecșii de *o-*, *m-*, *p*-clor-toluen și *m*-cloranilină.

Măsurători cinetice în reacția complexului de clorbenzen și a p-nitro-clorbenzenului, cu fenoxizi alcalini în DMF. Fenoxizii alcalini au fost preparați și purificați după metoda descrisă în literatură [15]. *p*-nitroclorbenzenul, produs comercial, a fost purificat prin recristalizare din alcool; p.t. 84°C. Dimetilformamida (p.a. Carlo-Erba) a fost păstrată cîte o zi pe KOH și apoi P_2O_5 și, la sfîrșit, distilată sub presiune redusă în curent de argon. Măsurătorile cinetice au fost efectuate la 25°C, conversia fiind urmărită, ca și în cazul reacției cu MeONa.

Reacția complecșilor de m- și p-clortoluen cu metoxid de sodiu. S-a obținut o soluție 10% de MeONa în MeOH. În 10 ml din această soluție, s-au dizolvat 524 mg (2 mmoli) complex de *m*-clortoluen și s-au încălzit la reflux timp de 10 ore, sub curent de gaz

inert. La sfîrşit, metanolul a fost îndepărtat prin distilare, iar reziduul acidulat cu 10 ml HCl 1:1 (răcire cu gheaţă) şi apoi tratat în picături, sub agitare şi răcire, cu 10 ml soluţie 10% de $NaNO_2$ în apă. S-a extras apoi repetat cu eter de petrol (p.f. 35—40°C) şi, după uscare, pe $MgSO_4$, eterul de petrol a fost îndepărtat prin distilare la presiune normală, iar reziduul (190 mg, 81%), analizat gaz-cromatografic.

Bibliografie

1. Fischer, E. O., Hafner, W. şi Ofele, K. Chem. Ber., **92**, 1959, p. 3050.
2. Natta, G., Calderazzo, F. şi Santambrosio, E, Chimia e Industria, **40**, 1958, p. 1003.
3. Nicholls, B. şi Whiting, M. C. J. Chem. Soc., **1959**, p. 551.
4. Brown, D. A. şi Raju, J. R. J. Chem. Soc. (A), **1966**, p. 40.
5. Gerard, J., Tchissambon, L. şi Debard, R., C. R. Acad. Sci. Ser. C **274**, nr. 6, 1972, p. 654.
6. Miller, J. Aromatic Nucleophilic Substitution, Elsevier Publishing Corp., Amsterdam, 1968.
7. Roşca, S. I. şi Olteanu, M., rezultate în curs de publicare.
8. Miller, J. şi Wan, K. Y. J. Chem. Soc., **1963**, p. 3429.
9. Heppolette, R. L., Miller, J. şi Williams, V. A. J. Chem. Soc., **1955**, p. 2929; Liveris, M., Lutz, P. G. şi Miller, J., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 3375.
10. Parker, A. J., Quart. Rev, **16**, 1962, p. 163.
11. Roşca, S. I. Teză de doctorat, Inst. Polit. Buc., 1971.
12. Kamm, O., Org. Synth., Coll, **1**, J. Wiley, New-York, 1941, p. 170.
13. Fritz, H. P. şi Kreitre, C. G. J. Organomet. Chem., **7**, 1967, p. 427.
14. Leppolette, R. L. şi Miller, J. J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 4265.
15. Kornblum, N. şi Lurie, A. P. J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 1141.

RECENZIE

D. CEAUŞESCU **„Tratarea statistică a datelor chimico-analitice"**. Editura tehnică, 1973

Editura tehnică vine să completeze seria lucrărilor de specialitate cu încă un tratat care constituie un îndrumar preţios pentru aprecierea ştiinţifică corectă, cu o siguranţă dată (probabilitate de 95—99%) a unei metode de analiză sau a unui laborator sub raportul caracteristicilor fundamentale, precizia (împrăştierea rezultatelor) şi exactitatea (redarea valorii reale).

Toate lucrările de acest gen apărute în literatura tehnică românească în ultimii trei ani (între care citãm: lucrarea lui Andrei Glück „Metode matematice în industria chimică" Bucureşti, Editura tehnică, 1971), au adus o contribuţie însemnată pe linia aplicării metodelor statistico-matematice în industria chimică.

Ritmul foarte accentuat de dezvoltare a industriei chimice, angajată pe drumul realizării unor produse de calitate superioară, implică dezvoltarea şi actualizarea corespunzătoare a metodelor şi mijloacelor de cercetare şi control, inclusiv interpretarea statistică a rezultatelor analizelor de laborator.

Volumul de faţă este de extindere redusă, alcătuit din 16 capitole, dar autorul reuşeşte să expună, în cele 240 de pagini, aproape toate problemele de bază ce se pot pune. Dintre acestea menţionăm:

— noţiunile de bază în teoria probabilităţilor şi statisticii matematice;

— calculul şi verificarea parametrilor statistici;

— variabilitatea rezultatelor chimico-analitice;

— compararea mediilor şi dispersiilor de selecţie;

— analiza secvenţională;

— analiza dispersională simplă şi dublă (bifactorială);

— corelaţia şi regresia ca probleme de legătură între variabile;

— verificarea exactităţii în analizele de expertiză;

— supravegherea statistică continuă a laboratoarelor chimico-analitice etc.

Pentru majoritatea relaţiilor formulate, sînt prezentate şi demonstraţiile aferente, iar fiecare capitol se încheie cu exemple de calcul. În încheierea lucrării sînt prezentate 14 tabele anexe utile şi un index alfabetic.

Calităţile acestei lucrări pot fi rezumate în cîteva elemente fundamentale care trebuie să caracterizeze o astfel de carte, şi anume: sistematizare, în sensul unei ordonări atît în plan general al lucrării, cît şi în modul de prezentare a fiecărei probleme ;

— concizie, în sensul că cititorul are în faţă fiecare metodă prezentată într-o formă clară ce se poate uşor asimila şi adapta pentru rezolvarea numeroaselor probleme tehnice pe care le ridică industria chimică modernă.

„Esenţialul" părţilor teoretice, a fost scris cu litere cursive; lectura lor „dezvăluie" un al doilea text în text;

— exemplificare, în sensul că fiecare problemă are un exemplu practic, care dă un răspuns pe loc întrebărilor fireşti pe care şi le pune orice chimist sau inginer.

Volumul de faţă prezintă ca elemente de noutate tratarea statistică a rezultatelor analizelor chimice şi supravegherea statistică continuă a laboratoarelor chimico-analitice, probleme care fac parte integrantă din controlul ştiinţific al calităţii.

Din păcate cartea se citeşte cu o oarecare dificultate deoarece autorul foloseşte o altă terminologie şi simbolizare decît cea standardizată.

Lucrarea este utilă şi se adresează chimiştilor şi inginerilor chimişti din laboratoarele de analiză şi control din cadrul combinatelor şi institutelor de cercetări, servindu-le ca instrument de apreciere ştiinţifică corectă, cu o siguranţă dată a preciziei şi exactităţii metodelor de analiză folosite, sau a celor noi introduse şi de punere în evidenţă a interferenţelor.

GH. POP

V. V. Jinescu*

Concepții noi în interpretarea comportării reologice a materiei

1. Stările reologice fundamentale ale materiei

Proprietățile unitare ale materiei, acceptate în stadiul actual al cercetărilor, reprezintă concepte care definesc comportările unor corpuri *ideale :* vîscos, elastic și plastic. Comportarea unui corp real la o solicitare exterioară dată depinde de compoziția și de starea termodinamică a acestuia. Comportarea la o solicitare exterioară se descrie cu ajutorul funcției de răspuns a corpului sau cu ecuația de stare reologică. Pentru funcția de răspuns nu a fost găsită încă o relație universală, independentă de starea fizică a corpului (fluidă sau solidă).

Comportarea fluidului vîscos ideal este descrisă, în cazul forfecării simple, de ecuația lui Newton:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \tag{1}$$

și de ecuația lui Tronton, în cazul solicitării de întindere uniaxială:

$$\sigma = \mu_l \cdot \dot{\varepsilon} \tag{2}$$

Comportarea solidului elastic (ideal) se descrie, în mod analog, cu ajutorul ecuației lui H o o k e, în cazul solicitării de întindere uniaxială:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \tag{3}$$

și cu o ecuație similară, în cazul forfecării simple:

$$\tau = G \cdot \gamma \tag{4}$$

Comportarea de corp ideal plastic este descrisă cu ajutorul limitei de plasticitate σ_y, în cazul întinderii uniaxiale și τ_y, în cazul forfecării simple. Solidul ideal plastic, solicitat cu un efort unitar $\sigma = \sigma_y$ se deformează continuu, pînă la rupere. Fenomenul nu are loc instantaneu, ci se petrece în timp, încît deformația:

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon}_y \cdot t \tag{5}$$

Deformația totală a unui solid ideal plastic este mică, materialul solid fiind relativ mai dens și mai puțin compresibil. Un solid real care manifestă *plasticitate*, în accepțiunea actuală a noțiunilor, este, de fapt, un *solid elastovîscos*. La atingerea efortului unitar σ_y, componenta elastică nu mai poate echilibra componenta vîscoasă și materialul începe să curgă. Deformația totală este totuși mică, întrucît materialul solid fiind dens, viscozitatea sa este foarte mare ($\geqslant 10^{12}$ Poise).

În momentul în care efortul unitar aplicat devine $\sigma < \sigma_y$, acțiunea componentei elastice predomină, însă corpul rămîne deformat remanent, ca urmare a curgerii vîscoase. La $\sigma > \sigma_y$, solidul trece de la starea de echilibru static, la starea de echilibru dinamic. Efortul unitar limită, σ_y, pentru solide (corpuri cu volum definit) marchează trecerea de la comportarea predominant elastică la cea predominant vîscoasă. La corpurile reale, această trecere nu are loc brusc, ci într-un interval cuprins între o limită inferioară $\sigma_{y,i}$ și una superioară $\sigma_{y,s}$ (fig. 1). În intervalul dintre $\sigma_{y,i}$ și $\sigma_{y,s}$ acțiunile componentelor elastică și vîscoasă sînt de același ordin de mărime.

Comportarea de corp ideal plastic (fig. 1-b) se aseamănă cu comportarea unui corp vîscos. Ambele, supuse unei solicitări exterioare constante, se deformează ireversibil.

Un fluid real care manifestă plasticitate, în accepțiunea cunoștințelor actuale, începe să curgă numai după ce $\tau \geqslant \tau_y$, cînd acțiunea internă a componentei elastice este depășită d acțiunea internă a componentei vîscoase (și corpul începe să curgă). La valori $\tau < \tau_y$, fluidul se deformează elastic. Fluidele reale fiind mai puțin dense și mai compresibile decît solidele, τ_y la fluide este, în general, cu două pînă la patru ordine de mărime mai mic decît σ_y pentru solide. Corpurile reale (fluide sau solide) își mențin forma neschimbată, cît timp efortul unitar este inferior limitei de plasticitate, corespunzătoare proprietăților intrinsece ale acestuia. La eforturi unitare mai mari decît limita de plasticitate, deformația corpului este parțial sau total ireversibilă. Limita de plasticitate semnifică, pentru corpurile reale (solide sau fluide), începutul curgerii sau trecerea de la starea de deformare predominant elastică la starea de deformare (și deci curgere) predominant vîscoasă.

Rezultă, așadar, că proprietățile unitare ale materiei, elasticitatea și viscozitatea, reprezintă stările reologice fundamentale ale materiei. *Plasticitatea reprezintă o formă de existență a corpurilor reale corespunzătoare trecerii de la echilibrul elastic* (cvasistatic) *la cel vîscos* (dinamic).

2. Corpurile reale din punct de vedere reologic

Stările ideale (elastică și vîscoasă) nu există în realitate, dar ele se consideră ca poli extremi ai unui spectru de combinații ale acestora, care definesc starea reală.

Corpurile reale care posedă plasticitate, în sensul acceptat în prezent, se află la limita de separație dintre corpurile solide și cele fluide. Plasticitatea nu apare, prin urmare ca o a treia proprietate fundamentală a materiei, ci ca o stare intermediară de interacțiune vîscoelastică — elastovîscoasă (tabela 1).

Parametrul de bază care caracterizează starea solidă din punct de vedere reologic, este modulul de elasticitate (E, G); starea fluidă este caracterizată prin viscozitate (μ, μ_l). Diferența principală dintre un solid ideal elastic și un lichid ideal vîscos constă în aceea că deformația primului este adimensională și independentă de timp (3, 4), pe cînd a celui de al doilea este dependentă de timp:

$$\varepsilon = \dot{\varepsilon} \cdot t \text{ sau } \gamma = \dot{\gamma} \cdot t \tag{6}$$

Corpurile reale reprezintă stări intermediare a celor două stări extreme (tabela 1). Termenii vîscoelastic și elastovîscos indică doar că predomină prima parte a răspunsului caracteristic. La discutarea categoriei răspunsului (elastic, vîscos, vîscoelastic sau elastovîscos) trebuie să se țină seama și de faptul că, într-o experiență dată, răspunsul poate depinde nu numai de material, ci și de scara de timp a experienței. De exemplu, apa, în experiențe ordinare, se comportă ca un fluid newtonian; supusă la vibrații cu frecvență foarte mare, apa va propaga unde elastice, ca și cum ar fi solid [1].

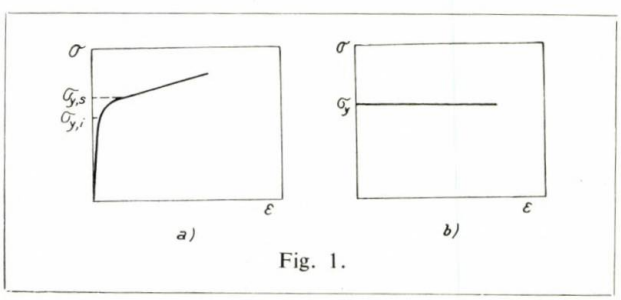


Fig. 1.

* Institutul politehnic — București.

Tabela 1

Solide ideale $\mu=0$		Corpuri reale $\mu\neq0$; $E\neq0$						Fluide ideale $E=0$	
Solid ideal rigid (Euclid)	Solid ideal elastic (Hooke)	Solide elastovîscoase			Fluide vîscoelastice			Fluid ideal vîscos (Newton)	Fluid ideal sau inviscid (Pascal)
		Starea solidă sticloasă	Starea solidă de cauciuc	Starea solidă cu limită de plasticitate	Starea fluidă cu limită de plasticitate	Starea lichidă	Starea gazoasă		
$\mu = 0$ $E \to \infty$	$\mu = 0$ $E \neq 0$							$E = 0$ $\mu \neq 0$	$E = 0$ $\mu = 0$
		Tranziție vitroasă →					Tranziție prin evaporare →		
				Tranziție prin topire →					

Reograma corpului real exprimă dependența $\sigma - \varepsilon$, în cazul în care comportarea predominantă este cea elastică (de solid) și dependența $\tau \to \dot{\gamma}$, pentru comportare predominant vîscoasă (de fluid). Forma generală a celor două curbe se aseamănă (fig. 2).

Forma curbei, în ambele cazuri, depinde de intensitatea deformației sau a vitezei de deformare și este diferită pe intervale diferite de deformare. În ambele cazuri, prima porțiune a reogramei (pentru $\dot{\gamma} < \gamma_1$, respectiv $\varepsilon < \varepsilon_1$) este liniară. Valorile $\dot{\gamma}_1$ și ε_1 depind de sensibilitatea aparatelor de măsură și de precizia observației. Deformațiile elastice ale metalelor, de exemplu, sînt mici, astfel încît pentru măsurarea lor sînt necesare instrumente foarte sensibile. Utilizarea unor instrumente ultrasensibile a arătat că limita de elasticitate, σ_e, a metalelor este mult mai mică decît valorile măsurate în mod obișnuit prin încercările uzuale ale materialelor [2]. În cazul unei precizii absolute a observației, pentru corpurile reale, $\dot{\gamma}_1 = \varepsilon_1 = 0$.

2.1. *Corpurile fluide*

Comportarea reologică generală, la forfecare simplă, a unui corp fluid se reprezintă cu ajutorul reogramei (fig. 2-a), care este descrisă de ecuații diferite, pe intervale diferite de reopante, $\dot{\gamma}$. În domeniul reopantelor $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$, dependența $\tau - \dot{\gamma}$ în limitele preciziei observației este liniară și este descrisă de ecuația lui Newton (1). Pentru $\dot{\gamma} \in [\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2)$, dependența $\tau - \dot{\gamma}$ este neliniară; comportarea reologică în acest domeniu se poate descrie cu ecuația Ostwald de Waele:

$$\tau = m \cdot \dot{\gamma}^{\nu}, \text{ în care } \nu < 1. \tag{7}$$

Comportarea reologică a fluidului este descrisă în intervalul $\dot{\gamma} \in [\dot{\gamma}_2, \dot{\gamma}_3)$, de ecuația Bingham — Schwedoff:

$$\tau = \tau_y' + \mu_y' \cdot \gamma, \tag{8}$$

în intervalul $\dot{\gamma} \in [\dot{\gamma}_3, \dot{\gamma}_4]$, de ecuația Herschel — Bulkley, scrisă sub forma:

$$\tau = \tau_y''' + m \cdot (\dot{\gamma} - \dot{\gamma}_3)^{\nu} \tag{9}$$

în care $\tau_y''' = \tau_y' + \mu_y' \cdot \dot{\gamma}_3$ și $\nu > 1$, iar în domeniul $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_4$, de ecuația Bingham — Schwedoff:

$$\tau = -\tau_y'' + \mu_y'' \cdot \dot{\gamma} \tag{10}$$

În punctul F al reogramei, *forțele de frecare vîscoasă nu mai pot atenua efectul forțelor elastice interne*, și astfel are loc turbulența elastică sau „ruperea" în fluidul real. La unele fluide reale pot lipsi una sau mai multe dintre intervalele prezente la „fluidul general". Astfel, dacă $\dot{\gamma}_1 \equiv \dot{\gamma}_3$, atunci $\widehat{AC} = 0$ (fig. 3) și fluidul are comportare dilatantă, descrisă de ecuația (1) pentru $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$, de ecuația (7) (în care $\nu > 1$) pentru $\dot{\gamma} \in [\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_4)]$ și de ecuația (10) pentru $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_4$.

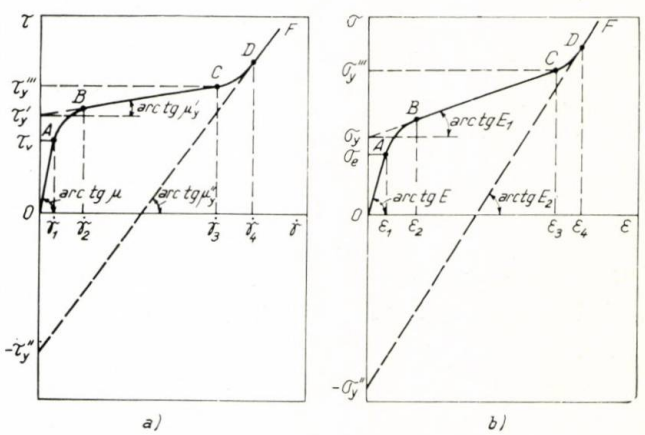


Fig. 2.

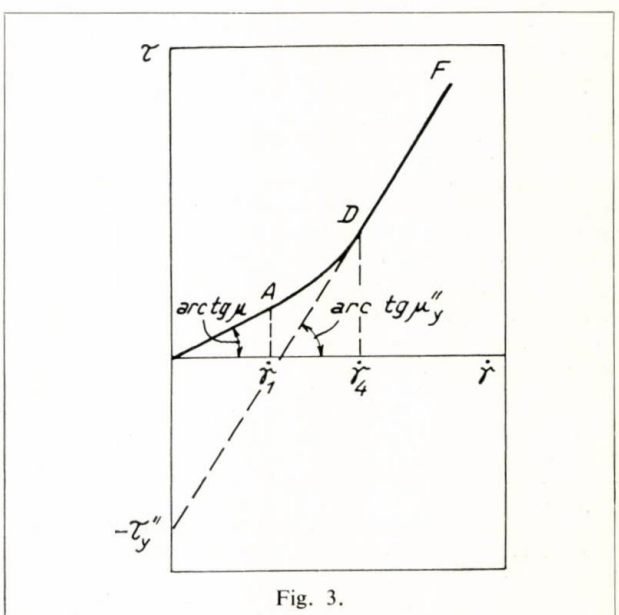


Fig. 3.

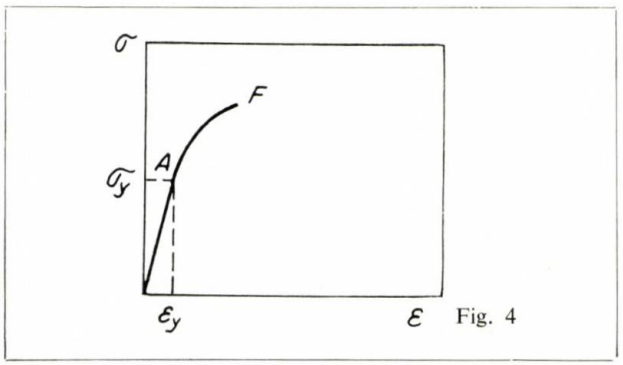


Fig. 4

Dacă fluidul real (vîscoelastic) este supus unor eforturi de întindere uniaxiale, reograma va fi analoagă, însă va fi reprezentată în coordonate $\sigma - \dot{\varepsilon}$. Ecuațiile pentru descrierea comportării la întindere uniaxială a fluidului se vor obține din cele prezentate, prin înlocuirea lui τ cu σ, a lui $\dot{\gamma}$ cu $\dot{\varepsilon}$ și a lui μ cu μ_l.

2.2. *Corpuri „solide"*

Corpurile reale, a căror comportare la $\varepsilon \to 0$ este cea a solidului elastic, vor fi denumite corpuri solide.

În cazul întinderii uniaxiale, în domeniul deformațiilor $\varepsilon < \varepsilon_1$, (fig. 2-b), dependența $\sigma - \dot{\varepsilon}$ este liniară și este descrisă cu ajutorul ecuației lui H o o k e (3). Cu cît aparatele de măsură devin mai sensibile, limita de elasticitate (și deci ε_1) scade, astfel că pentru majoritatea metalelor există numai un domeniu restrîns de sarcini, la care ecuația lui H o o k e se aplică în mod strict [2]. Comportarea corpului solid este descrisă:

— în domeniul $\varepsilon \in [\varepsilon_1, \varepsilon_2)$, unde dependența $\sigma - \varepsilon$ este neliniară, cu ajutorul ecuației [3]:

$$\sigma = K_0 \cdot \varepsilon^d \tag{11}$$

în care $d < 1$. Ecuația (11) se poate obține din ecuația lui B ü l f f i n g e r $\varepsilon = a \cdot \sigma^b$;

— în domeniul $\varepsilon \in [\varepsilon_2, \varepsilon_3]$ cu o ecuație de forma:

$$\sigma = \sigma_y' + E_1 \cdot \varepsilon \tag{12}$$

în domeniul $\varepsilon \in [\varepsilon_3, \varepsilon_4]$ cu ecuația neliniară:

$$\sigma = \sigma_y''' + K_0 \cdot (\varepsilon - \varepsilon_3)^d \tag{13}$$

unde:

$$\sigma_y''' = \sigma_y' + E_1 \cdot \varepsilon_3 \text{ și } d > 1,$$

— și în domeniul $\varepsilon > \varepsilon_4$, cu ecuația:

$$\sigma = -\sigma_y'' + E_2 \cdot \varepsilon \tag{14}$$

În punctul F al reogramei, forțele elastice interne nu mai pot atenua efectul forțelor de frecare vîscoasă și are loc ruperea materialului. Există și corpuri reale pentru care ruperea are loc în punctul B sau în punctul C (fig. 4).

În cazul forfecării simple, relațiile ce se aplică sînt analoage. Acestea se obțin din relațiile prezentate, prin înlocuirea lui σ cu τ, a lui ε cu γ și a lui E cu G. Astfel, în domeniul comportării neliniare a curbei $\tau - \gamma$, se va putea aplica o relație de forma (11), care, în acest caz, devine:

$$\tau = K_1 \cdot \gamma^n \tag{15}$$

3. Efectul elastic la fluidele viscoelastice

Efectul elastic sau efectul de tensiune normală se observă cu ușurință la fluidele reale (viscoelastice) a căror componentă elastică este importantă.

Acest efect constă în apariția unui efort unitar, normal la planul forfecării [4]. Între efortul unitar normal la planul forfecării și efortul unitar de forfecare aplicat există o interdependență fenomenologică, constatată experimental și interpretată teoretic [5]. Abaterea de la comportarea newtoniană a fluidului este determinată de manifestarea proprietății de elasticitate. Energia disipată în fluidul supus unei solicitări de forfecare se consumă sub formă de energie de variație a formei (datorită lui $\tau^{(N)}$) și de energie pentru generarea eforturilor unitare normale (determinată de $\tau^{(e)}$). Efortul unitar total aplicat fluidului, τ, este suma [5]:

$$\tau = \tau_y + \tau^{(N)} + \tau^{(e)} \tag{16}$$

care, în cazul fluidelor cu limită de plasticitate neglijabilă, $\tau_y = 0$, devine (fig. 5-a, b):

$$\tau = \tau^{(N)} + \tau^{(e)}. \tag{16 bis}$$

Aceasta corespunde cu ideea de separare a energiei totale aplicate, în energie de variație a formei (determinată de $\tau^{(N)}$) și în energie de variație a volumului (determinată de eforturile unitare normale și, deci, de $\tau^{(e)}$). Pentru comportarea nenewtoniană, dată de ecuația O s t w a l d d e W a e l e (7), relația (16) devine:

$$m \cdot \dot{\gamma}^{\nu} = \mu\dot{\gamma} + \tau^{(e)} \tag{17}$$

de unde:

$$\tau^{(e)} = (\eta_a - \eta_0) \cdot \dot{\gamma} \tag{18}$$

unde: $\tau^{(N)}$ corespunde comportării newtoniene (1):

$\eta_a = m \cdot \dot{\gamma}^{\nu-1}$ este viscozitatea aparentă și;

$\eta_0 = \mu = \lim_{\dot{\gamma} \to 0} \eta_a$ este viscozitatea newtoniană.

Dacă $\tau_y \neq 0$, atunci $\tau^{(e)}$ rezultă, de asemenea, din relația (18), unde, în acest caz (9):

$$\eta_a = \frac{\tau_y + m \cdot \dot{\gamma}^{\nu}}{\dot{\gamma}}$$

Dacă se notează, la fluidul cu limită de plasticitate, $\eta_e = m \cdot \dot{\gamma}^{\nu-1}$ atunci din relațiile (17), (1) și din ecuația Herschel — Bulxley, se poate scrie:

$$\tau^{(e)} = \tau_y + (\eta_e - \eta_0) \cdot \dot{\gamma} \tag{19}$$

ceea ce confirmă *caracterul elastic al iui τ_y la fluide.*

Efortul unitar normal, care se manifestă pe direcția efortului unitar de forfecare ($\tau = \tau_{12}$), are expresia [5]:

$$\tau_{11} = N_T \cdot (\eta_a - \eta_0) \cdot \dot{\varepsilon} \tag{20}$$

în care:

$N_T = \frac{\mu_l}{\mu}$ este numărul lui Trouton. Pentru $\dot{\varepsilon} \to 0$, $N_T = 3$.

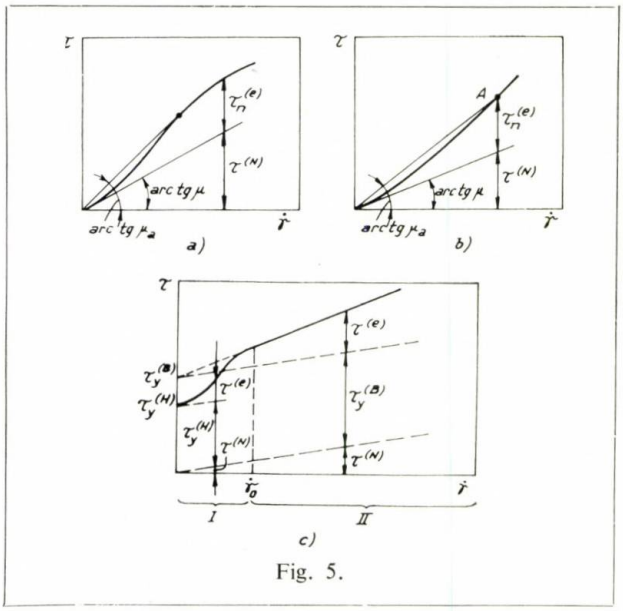


Fig. 5.

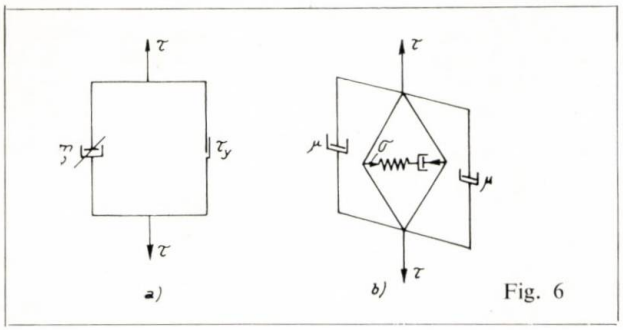


Fig. 6

Cu cît proprietatea de elasticitate este mai pregnantă, cu atît τ_{11} este mai mare şi, deci, diferenţa $\eta_a - \eta_o$ este mai mare. Cu alte cuvinte, abaterea de la comportarea newtoniană este cu atît mai puternică, cu cît elasticitatea materialului este mai mare.

Pentru un fluid incompresibil cu limită de plasticitate (suspensie de particule solide într-un fluid) şi cu comportare vîscoasă nenewtoniană, pe baza raţionamentelor efectuate pe un model mecanic plan (fig. 6-a) a fost dedusă următoarea ecuaţie tensorială [6]:

$$\tau_{ij} = -p \cdot \delta_{ij} + 2 \cdot \eta_a \cdot d_{ij} \tag{21}$$

în care:

$$\eta_a = m \cdot [2\,(d^{ij}\ d_{ij})]^{\frac{\nu-1}{2}} \cdot F(\Phi) + \frac{\tau_y}{\sqrt{2\,(d^{ij}\ d_{ij})}}$$

$$F(\Phi) = \left[1 + \frac{1{,}25 \cdot s \cdot \Phi}{1 - \Phi/\Phi_{\max}}\right]^2$$

iar $s = \dfrac{A_p}{A_s}$ reprezintă raportul dintre aria suprafeţei particulei A_p şi aria suprafeţei unei sfere, A_s, cu volumul egal cu acela al particulei. În general, $s > 1$.

Comportarea vîscoplastică cu componentă vîscoasă nenewtoniană, semnifică, în virtutea consideraţiunilor anterioare, un corp vîscoelastic. Comportarea vîscoelastică se reprezintă, în cazul forfecării simple, cu ajutorul unui model mecanic spaţial, care cuprinde comportarea vîscoasă newtoniană şi efectul de tensiune normală, într-un plan perpendicular pe planul forfecării (fig. 6-b). Ca şi în cazul forfecării simple (16), în cazul solicitării spaţiale se poate scrie următoarea relaţie, pentru tensorul eforturilor unitare (fig. 6-b):

$$\tau_{ij} = \tau_{ij}^{(N)} + \bar{\tau}_{ij}^{(e)} \tag{22}$$

în care:

$$\bar{\tau}_{ij}^{(e)} = F(\sigma_{ij})$$

şi:

$$\tau_{ij}^{(N)} = -p \cdot \delta_{ij} + 2\,\eta_o \cdot d_{ij}$$

$$\eta_o = \mu \cdot F(\Phi).$$

Din relaţiile (21) şi (22) pentru deviatorul „parţial" al eforturilor unitare, $\bar{\tau}_{ij}^{(e)}$, necesar generării eforturilor unitare normale, σ_{ii}, rezultă următoarea expresie:

$$\bar{\tau}_{ij}^{(e)} = 2 \cdot (\eta_a - \eta_o) \cdot d_{ij} \tag{23}$$

În cazul forfecării simple, $d_{ij} = \dfrac{1}{2}\ \dot{\gamma}$ şi din relaţia (23) se obţine relaţia cunoscută (18).

În concluzie, proprietatea de elasticitate are asupra fluidelor (corpuri cu comportare predominant viscoasă) următoarele efecte:

— determină comportarea viscoasă nenewtoniană a fluidelor;

— determină apariţia eforturilor unitare normale (efect de tensiune normală), perpendicular pe planul forfecării;

— numai o parte din energia transmisă fluidului se consumă pentru variaţia formei (şi, deci, generează forfecarea); cealaltă parte a energiei se consumă pentru variaţia volumului şi deci pentru generarea eforturilor unitare normale.

4. Efectul vîscos la solidele elastovîscoase

Prezenţa proprietăţii de vîscozitate determină, la solidele reale, o comportare reologică neliniară (fig. 7), care nu va mai fi descrisă de ecuaţia lui Hooke (3). La solicitarea de întindere simplă a unei epruvete, în cazul unei precizii mari a observaţiei, ecuaţia (3) se poate aplica numai pentru $\varepsilon \to 0$. Dependenţa $\sigma - \varepsilon$ va fi descrisă într-un caz real oarecare, pentru $\varepsilon \neq 0$, cu ecuaţia:

$$\sigma = K_0 \cdot \varepsilon^d.$$

Pe de altă parte, se poate scrie (fig. 7):

$$\sigma = \sigma^{(H)} + \sigma^{(v)} \tag{24}$$

în care $\sigma^{(H)} = E \cdot \varepsilon$, iar $\sigma^{(v)}$ este efortul unitar normal suplimentar necesar generării forfecării sau învingerii rezistenţei vîscoase. Din relaţiile anterioare:

$$\sigma^{(v)} = K_0 \cdot \varepsilon^d - E \cdot \varepsilon$$

în care, dacă se notează (fig. 7) cu:

$$E_a = K_0 \cdot \varepsilon^{d-1} \tag{25}$$

modulul de elasticitate aparent, atunci:

$$\sigma^{(v)} = (E_a - E) \cdot \varepsilon \tag{26}$$

Pe diagrama reală (fig. 7), modulul de elasticitate aparent creşte cu creşterea deformaţiei specifice pînă la $\varepsilon = \varepsilon_y$, după care scade cu creşterea lui ε. La $\varepsilon > \varepsilon_y$, modulul de elasticitate scade cu creşterea lui ε, ceea ce echivalează cu creşterea compresibilităţii şi deci, corespunde trecerii către starea fluidă. Stabilirea valorii lui σ_y se va face pe baza acelei valori a lui ε, care corespunde lui $\sigma^{(v)}$ maxim. În acest scop, se reprezintă grafic $\sigma^{(v)}$ funcţie de ε (fig. 8). În domeniul $\varepsilon > \varepsilon_y$, comportarea elastică se diminuează şi se accentuează comportarea vîscoasă.

Ar fi util ca la $\sigma > \sigma_y$ reograma să se construiască în coordonate $\sigma - \dot{\varepsilon}$ (fig. 9).

În acest caz, efortul unitar total:

$$\sigma = \sigma_y + k \cdot \dot{\varepsilon}^{\delta} \tag{27}$$

sau (fig. 10):

$$\sigma = \sigma_y + \sigma^{(T)} + \sigma^{(e)} \tag{28}$$

în care:

$$\sigma_y = \sigma_{y,0} + E \cdot \varepsilon_y, \quad \text{iar}$$

$\sigma^{(T)}$ este dat de ecuaţia lui Trouton (2).

Cum însă σ_y corespunde deformării preponderent elastice, înseamnă că se poate scrie:

$$\sigma = \sigma^{(T)} + \sigma_{(l)}^{(e)} \tag{29}$$

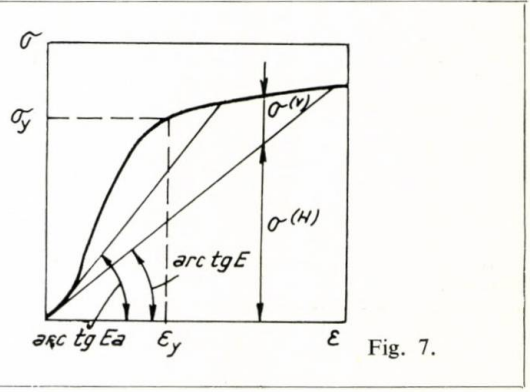


Fig. 7.

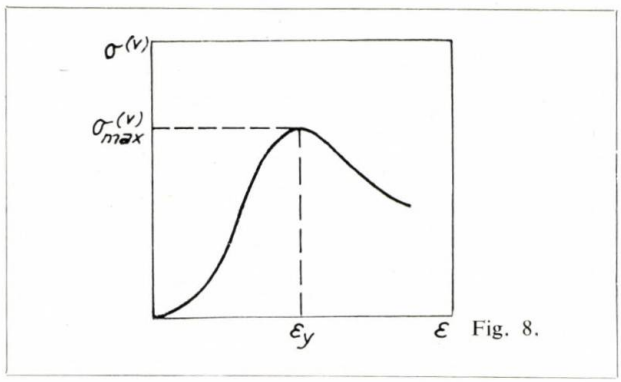


Fig. 8.

unde:

$$\sigma_l^{(e)} = \sigma_y + \sigma^{(e)}$$

Efortul unitar aplicat se poate exprima și în funcție de viscozitatea longitudinală aparentă, $\eta_{l,a}$:

$$\sigma = \eta_{l,a} \cdot \dot{\varepsilon} \tag{30}$$

Din relațiile (27) și (30) se obține:

$$\eta_{l,a} = \frac{\sigma_y + k \cdot \dot{\varepsilon}^{\delta}}{\dot{\varepsilon}} \tag{31}$$

iar din relațiile (29) și (30) rezultă:

$$\sigma^{(e)} = \left(\eta_{l,a} - \eta_{l,o}\right) \cdot \dot{\varepsilon} \tag{32}$$

relație analoagă relației (18), din cazul comportării de fluid și în care:

$$\eta_{l,o} = \mu_l = \lim_{\dot{\varepsilon} \to +\varepsilon_y} \eta_{l,a}$$

În domeniul $\varepsilon > \varepsilon_y$ efectele se inversează; proprietatea de elasticitate influențează acum asupra comportării viscoase a corpului, în modul arătat la fluide.

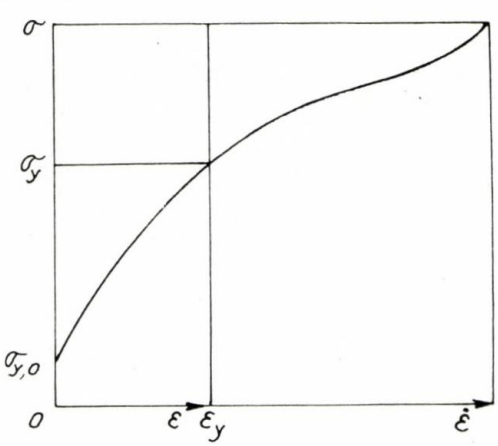


Fig. 9.

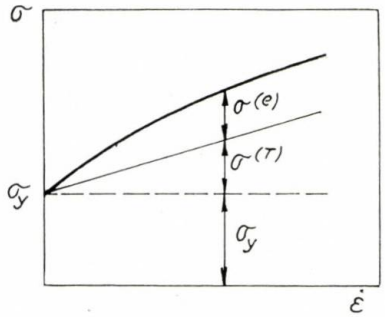


Fig. 10.

Prin urmare, nu se poate defini în mod absolut un corp ca fiind vîscoelastic sau elastoviscos, deoarece comportarea devine preponderent vîscoasă sau preponderent elastică, în funcție și de starea de deformare a corpului. Un corp real poate avea o comportare de solid, dacă starea de deformare este inferioară unei anumite stări bine definite (fig. 8) sau poate avea comportarea de fluid, dacă starea de deformare este mai intensă decît starea limită, definită anterior.

5. Concluzii

Stările fundamentale sau proprietățile unitare ale materiei, din punctul de vedere al comportării reologice, nu pot fi decît două, și acestea sînt elasticitatea și viscozitatea. Orice stare reologică de echilibru a unui corp real rezultă din interacțiunea acestor două stări extreme.

În sprijinul acestei idei, în afara celor discutate, se mai pot aduce cîteva argumente, rezultate din analogii: starea electrică a unui corp este rezultatul interacțiunii a două stări extreme (sarcina pozitivă și cea negativă); starea vremii la un moment dat este una dintre stările posibile cuprinse între două stări extreme; timpul prezent se află între două extreme (trecutul și viitorul), ș.a.m.d.

Plasticitatea nu reprezintă o stare fundamentală a materiei, ci este o formă de existență a corpurilor reale, corespunzătoare trecerii de la echilibrul elastic (cvasi static) la cel vîscos (dinamic).

Corpurile reale nu pot fi definite în mod absolut ca solide sau ca fluide. Din punct de vedere reologic, faptul acesta interesează mai puțin, în schimb interesează categoria răspunsului (elastic, vîscos, vîscoelastic, sau elastovîscos); acesta depinde, la un corp dat, de scara de timp a experienței, ca și de starea de deformare.

În cazul comportării de fluid, abaterea de la comportarea ideală de fluid newtonian este determinată de manifestarea proprietății de elasticitate. Rezultă de aici că, chiar la solicitarea de forfecare simplă, energia mecanică totală transmisă corpului se consumă numai parțial pentru variația formei, restul servind generării eforturilor unitare normale (deci, variației volumului).

În cazul comportării de solid, abaterea de la comportarea de solid elastic ideal se datorește manifestării proprietății de vîscozitate. Pe baza acestei analize, a devenit posibilă definirea valorii deformației căreia îi corespunde, în fiecare caz în parte, trecerea de la comportarea preponderent elastică la cea preponderent vîscoasă. În acest mod, limita de plasticitate (sau limita de curgere) poate fi definită corect, renunțîndu-se la determinarea ei pe baza deformației remanente, a cărei valoare se alege, în general, arbitrar. Pe baza unor studii experimentale, la valori ale deformațiilor specifice apropiate de zero, în urma interpretării corecte a rezultatelor, pe baza celor ce preced, se prevede că va fi posibilă elucidarea cauzelor fizice ale pierderii stabilității învelișurilor de revoluție, ale flambajului barelor etc.

Din analiza efectuată asupra interdependenței dintre efortul unitar și deformația specifică, rezultă că starea limită la solide este determinată de atingerea unei anumite valori a deformației specifice, independent de starea reologică a materialului.

Pentru aceeași valoare a deformației specifice, valoarea efortului unitar corespunzător depinde, așa cum rezultă din lucrare, de efectul vîscos asupra comportării elastice.

Notații

E — modulul de elasticitate longitudinal;
E_a — modulul de elasticitate longitudinal aparent;
G — modulul de elasticitate transversal;
K_o — constantă elastică (rel. (11));
N_T — Numărul lui Trouton;
d — exponent reologic (rel. (11));
d_{ij} — tensorul gradienților vitezelor de deformare;
k — constantă vîscoasă (rel. (27));
m — constantă vîscoasă (rel. (7));
n — exponent (rel. (15));
s — coeficient de formă;

t — timp;

Φ — concentrația fazei solide în suspensie;

γ — lunecare specifică;

$\dot{\gamma}$ — reopantă sau gradient de viteză;

δ — exponent reologic (rel. (27));

ε — lungire specifică;

$\dot{\varepsilon}$ — reopantă sau viteza de variație a lungirii specifice;

ε_y — valoarea lungirii specifice, corespunzătoare lui $\sigma^{(e)}$ maxim sau începutului manifestării pregnante a proprietății de viscozitate;

$\dot{\varepsilon}_y$ — valoarea lui $\dot{\varepsilon}$ la atingerea lungirii specifice ε_y;

η_a — viscozitatea de forfecare aparentă;

$\eta_o = \mu = \lim_{\dot{\gamma}\to 0} \eta_a$

$\eta_{l,a}$ — viscozitate longitudinală, aparentă

$\eta_{l,o} = \mu_l = \lim_{\dot{\varepsilon}\to+\dot{\varepsilon}_y} \eta_{l,a}$

ν — exponent reologic (rel. (7));

μ — viscozitatea de forfecare (newtoniană);

μ_l — viscozitatea longitudinală (troutoniană);

μ_y — viscozitatea de forfecare, corespunzătoare limitei de plasticitate;

σ — efortul unitar normal;

σ_y — limita de plasticitate în cazul corpurilor elastovîscoase, supuse întinderii;

$\sigma^{(H)}$ — efortul unitar normal, corespunzător comportării elastice de corp Hooke (ideal elastic);

$\sigma^{(T)}$ — efortul unitar normal, corespunzător comportării vîscoase de corp Trouton;

$\sigma^{(e)}$ — efort unitar normal suplimentar necesar generării efectului elastic, în cazul solicitării „la curgere" a unui solid elastovîscos;

$\sigma^{(r)}$ — efortul unitar normal suplimentar, necesar învingerii rezistenței vîscoase, în cazul solicitării corpului elastovîscos la eforturi unitare $\sigma < \sigma_y$;

σ_{ii} — tensorul eforturilor unitare normale;

τ — efortul unitar de forfecare;

$\tau^{(e)}$ — efortul unitar de forfecare, necesar generării eforturilor unitare normale, în cazul fluidului vîscoelastic;

τ_y — limita de plasticitate în cazul corpurilor vîscoelastice, supuse forfecării;

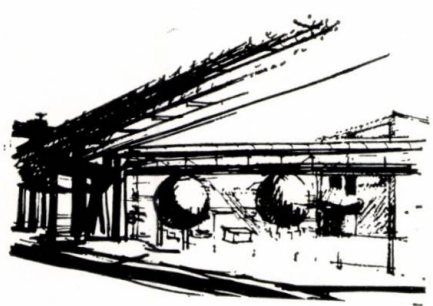
τ_{ij} — tensorul eforturilor unitare;

$\overline{\tau}_{ij}$ — deviatorul tensorului eforturilor unitare;

$\overline{\overline{\tau}}^{(e)}_{ij}$ — deviatorul „parțial" al eforturilor unitare necesar generării eforturilor unitare normale, σ_{ii}.

Bibliografie

1. Middleman, S., „The Flow of High Polymers", Interscience Publishers, New York, 1968, cap. I.
2. Dieter, G. E., „Metalurgie mecanică", Ed. tehnică, București, 1970, p. 21.
3. Jinescu, V. V. Mat. plastice, **8**, nr. 12, 1971, p. 651.
4. Jinescu, V. V. Mat. plastice, **8**, nr. 10, 1971, p. 516.
5. Jinescu, V. V. Rev. Chim. (București), **24**, nr. 5, 1973.
6. Jinescu, V. V. Rev. Chim. (București), **22**, nr. 8, 1971, p. 481.



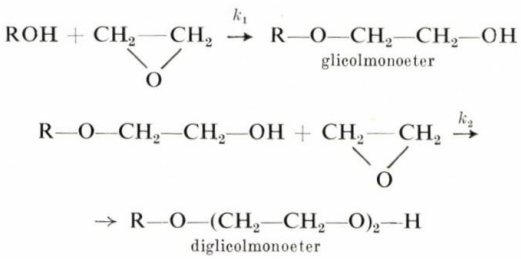
V. Părăuşanu, Gh. Ioniţă, F. Daneş, O. Landauer

Distilarea amestecurilor binare de alcooli şi glicolieteri la presiune atmosferică

Glicolieterii se obţin, în general, prin reacţia dintre oxidul de etilenă şi alcoolii inferiori fiind folosiţi, în special, ca solvenţi industriali şi intermediari în industria chimică organică.

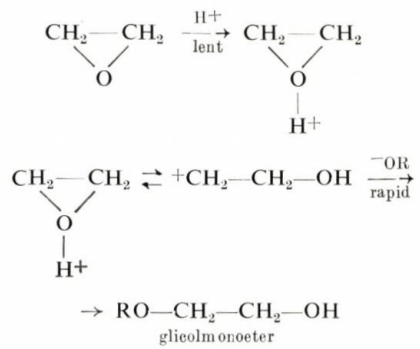
Glicolieterii derivaţi de la alcoolul metilic, etilic şi butilic şi, în special, monoeterii etilenglicolului şi dietilenglicolului sînt produsele cele mai utilizate din această categorie de substanţe chimice.

În general, reacţia de formare a glicolieterilor se poate realiza în proces necatalitic sau catalitic [1, 2] şi se desfăşoară după un mecanism redat de relaţii analitice de forma:



unde: R—OH poate fi alcoolul metilic, etilic sau *n*-butilic.

Deschiderea ciclului oxiranic al oxidului de etilenă în proces necatalitic se bazează pe acţiunea protonului ce apare în mediul de reacţie prin disocierea alcoolilor la temperaturi ridicate, iar în procesele catalizate acid şi bazic, acţiunea este preluată de protonii rezultaţi prin disocierea acizilor sau de influenţa similară a radicalului oxidril. Acest mecanism a fost pus în evidenţă printr-un studiu al dependenţei vitezei de reacţie de aciditatea mediului [3] şi se poate exprima prin următoarele reacţii:



Reacţia poate continua cu adiţia unei noi molecule de oxid de etilenă, ceea ce duce la formarea monodiglicoleterului ca produs secundar. În general, ca produse secundare, pe lîngă glicolieteri, se obţin: etilenglicolul, ca urmare a reacţiei de hidratare a oxidului de etilenă cu apa prezentă în alcool, acetaldehidă, acetalul acetaldehidei, dieterii etilenglicolului şi dietilenglicolului, eterul etilic, poliglicolii şi polieteri superiori.

Repartiţia cantitativă a produselor de reacţie exprimată prin ecuaţiile chimice este influenţată de ordinea şi modul de punere în contact a reactanţilor de mediul de reacţie, de natura catalizatorilor, precum şi de condiţiile termodinamice în care se desfăşoară procesele.

Interacţiunea oxidului de etilenă cu alcoolii alifatici se desfăşoară simultan sau succesiv prin mai multe reacţii, rezultînd un amestec de reacţie în care, cantitativ, vor domina monoalchileterii ai mono- şi dietilenglicolului, alături de produsele secundare care se formează şi de excesul de alcool şi etilenoxid nereacţionat.

În literatura de specialitate sînt indicate o serie de metode de separare a glicolieterilor din amestecul de reacţie care se poate realiza prin distilare fracţionată. În prima fază, se separă excesul de alcool rămas nereacţionat, iar ulterior, monoalchileterul monoetilenglicolului. Reziduul care conţine monoalchileterul dietilenglicolului, etilenglicolului, poliglicolii şi poliglicolieterii se distilă sub vid, pentru separarea diglicoleterului de ceilalţi compuşi [4, 5].

Separarea polietilenglicolilor de eterii lor prin esterificare, urmată de o distilare fracţionată se prezintă într-un patent elveţian [6].

Separarea etilenglicolului din sistem prezintă dificultăţi tehnice şi mai mari, deoarece se formează amestecuri azeotrope cu unii produşi din sistem. Din acest motiv este necesar să se folosească solvenţi selectivi (benzine de amestec) pentru extracţia glicolilor [7, 8].

Procesele tehnologice de formare a glicoleterilor pot fi însă astfel conduse, încît, pe lîngă mono- şi dieteri, în sistem să se formeze cantităţi foarte mici de produse secundare şi cantităţi neînsemnate de glicoli, în proces necatalitic, ca şi în proces catalizat de baze [1, 2]. În aceste condiţii, prezintă importanţă tehnico-economică, numai separarea glicoleterilor şi a alcoolilor nereacţionaţi din sistem, operaţie care se poate realiza prin distilarea fracţionată a amestecului de reacţie la presiunea atmosferică.

Deoarece în literatura de specialitate nu există decît foarte puţine date termodinamice necesare proiectării coloanelor de distilare a amestecurilor de glicolieteri

Tabela 1

COMPONENȚII AMESTECURILOR DE DISTILARE ȘI PROPRIETĂȚILE LOR CARACTERISTICE: MASA MOLECULARĂ M, TEMPERATURA CRITICĂ T^{cr}, PRESIUNEA CRITICĂ p^{cr} CĂLDURA LATENTĂ MOLARĂ DE VAPORIZARE LA PRESIUNEA ATMOSFERICĂ, f.

Nr.	Componenți	Structura	M g / mol	T^{cr} °K	p^{cr} atm.	f kcal / mol
1	metanol	$CH_3—OH$	32,042	513,2	78,7	8,43
2	etanol	$CH_3CH_2—OH$	46,069	516,2	63,1	9,56
3	*n*-butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2—OH$	74,122	560,0	48,4	10,47
4	izobutanol	$(CH_3)_2CH—OH$	74,122	538,0	48	10,25
5	metilglicol	$CH_3—O—CH_2CH_2—OH$	76,094	564,5	49,67	10,45
6	etilglicol	$C_2H_5—O—CH_2CH_2—OH$	90,121	568,3	44,44	10,75
7	butilglicol	$CH_3(CH_2)_2—O—CH_2—CH_2—OH$	118,174	595,6	37,35	12,11
8	izobutilglicol	$(CH_3)_2CH—O—CH_2CH_2OH$	118,174	580,5	37,51	11,59
9	metildiglicol	$CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$	90,121	692,6	37,77	10,39
10	etildiglicol	$C_2H_5(OCH_2CH_2O)_2CH_3$	118,174	673,7	29,96	10,74
11	*n*-butildiglicol	$CH_3(CH_2)_2OCH_2CH_2O(CH_2)_2CH_3$	174,281	681,3	21,64	12,70
12	izobutildiglicol	$(CH_3)_2CHOCH_2CH_2OCH(CH_3)_2$	174,281	680,4	21,80	12,32

și alcooli, s-a întreprins în acest scop un studiu termodinamic pe opt sisteme binare alcooli — glicolieteri, prezentate nominal și cu unele caracteristici în tabela 1.

Componența amestecurilor studiate, presiunea și intervalul temperaturilor de distilare sînt prevăzute în tabela 2.

Date experimentale. S-au trasat curbele de distilare izobară la presiuni apropiate de presiunea atmosferică standard. Temperaturile de fierbere ale componenților au fost determinate experimental cu precizia de 0,1°C în dispozitive de distilare, astfel construite, încît rezervorul termometrului să fie protejat în raport cu condensările de vapori. Din datele prezentate în tabela 2 se observă o dependență monotonă a temperaturii de fierbere în funcție de compoziția celor două faze: lichid — vapori.

Temperaturile citite au fost corectate pentru aducerea la presiunea totală de vapori nominală, 760 Torr cu ajutorul formulei:

$$\Delta T_{bar} = \frac{R\,T^2}{\lambda_v} \ln \frac{P_n}{p} \qquad (1)$$

în care:

p_n reprezintă presiunea nominală;

p — presiunea de lucru exprimată în Torr;

λ_v — reprezintă căldura medie de vaporizare a amestecului calculată cu relația:

$$\lambda_v = T \lg T\left(\frac{X_A \lambda_A}{T_A^f \lg T_A^f} + \frac{X_B \lambda_B}{T_B^f \lg T_B^f}\right) \qquad (2)$$

în care:

X_A și X_B reprezintă fracții molare ale componentului ușor și, respectiv, cel greu;

T^f — temperaturile de fierbere;

λ_A, λ_B, — căldurile latente de vaporizare ale componenților puri la temperatura de lucru T [9, 10].

Corecția barometrică a temperaturii a fost mai mică de 0,15°C în toate cazurile studiate.

Pentru fiecare curbă de distilare s-au determinat între 20 și 40 de puncte, dintre care aproximativ 50% s-au plasat în domeniile extreme de concentrații, 0—10%, și 90—100%, component greu volatil. Restul punctelor s-au plasat relativ uniform în domeniul compozițiilor medii. Pentru definirea valorilor caracteristice fiecărui punct, s-au determinat triplete de valori, $T\,X_B\,Y_B$ în care T reprezintă temperatura de fierbere în °C, X_B fracția molară a componentului greu volatil în faza lichidă, iar Y_B fracția molară a componentului greu volatil în fază de vapori.

Concentrațiile componenților în lichid și în condensatul fazei de vapori au fost determinate refractometric, citirea unităților indicelui de refracție realizîndu-se cu o precizie de 10^{-4} unități.

Eroarea probabilă cu care s-au determinat concentrațiile, rezultată din însumarea erorii absolute probabile și eroarea suplimentară datorită polinomului de interpolare folosit pentru ridicarea curbei de etalonare, a fost de 0,15%, exprimată în fracții molare.

În figura 1 este prezentată curba de distilare liquidus și vapor pentru sistemul 1, format din metanol și metilglicol.

Curbele $X(T)$ și $Y(T)$ referitoare la celelalte sisteme prezintă aceleași caracteristici, curbe liquidus și vapor crescătoare și foarte distanțate, cu alură ce tinde către orizontalitate pentru curbele $X(T)$ la conținut mic de component greu și, în mod similar, pentru curbele $Y(T)$ la conținut mare în component greu.

Tabela 2

COMPONENȚA AMESTECURILOR DISTILATE ȘI CONDIȚIILE TERMODINAMICE DE DISTILARE

Amestec nr.	Component volatil	Component greu	Presiunea, Torr	Temperatura de distilare	
				inferioară	superioară
1	metanol	metilglicol	757	64,7	124,2
2	etanol	etilglicol	762	78,4	135,1
3	*n*-butanol	butilglicol	759	117,0	171,2
4	izobutanol	izobutilglicol	760	107,9	158,1
5	metilglicol	metildiglicol	759	124,2	194,2
6	etilglicol	etildiglicol	761	135,1	201,9
7	butilglicol	*n*-butildiglicol	760	171,2	245,1
8	izobutilglicol	izobutildiglicol	757	158,1	240,1

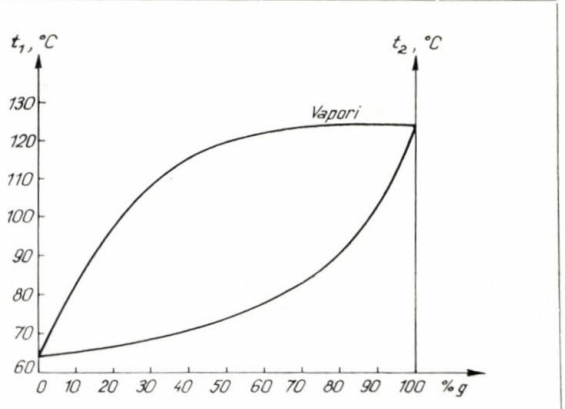


Fig. 1.

Rezultatele experimentale vor fi prezentate în continuare într-o suită de grafice care reflectă mai evident dependența volatilităților S_A și S_B a celor doi componenți de temperatură, precum și dependența volatilității relative medii α, funcție de temperatură.

Mărimile S_A, S_B și α se definesc prin relațiile:

$$S_A = \frac{Y_A}{X_A}\ ;\quad S_B = \frac{Y_B}{X_B}\ ;\quad \alpha = \frac{S_A}{S_B} = \frac{Y_A \cdot X_B}{Y_B \cdot X_A} \qquad (3)$$

în care X_A, X_B, Y_A și Y_B au semnificațiile prezentate anterior.

Intervalul de variație a mărimilor prezentate în figura 2 a, b, c, d, atinge aproape două ordine de mărime și, în consecință datele referitoare la volatilitățile respective au fost prezentate în coordonate semilogaritmice. Trecerea de la volatilități la fracții molare se face prin intermediul relațiilor:

$$X_A = \left(\frac{1}{S_B} - 1\right) \Big/ (\alpha - 1) \qquad (4\,a)$$

$$Y_A = (1 - S_B) \Big/ \left(1 - \frac{1}{\alpha}\right) \qquad (4\,b)$$

și a relațiilor analoage, pentru X_B și Y_B.

Discuția rezultatelor. În literatura de specialitate există numeroase încercări de corelare a datelor referitoare la procesele de distilare; prin intermediul valorilor volatilității relative considerată ca independentă de raportul dintre componenți.

După cum se poate observa din figura 2, în cazul sistemelor studiate, în care volatilitatea variază în limite foarte largi, corelările respective se pot referi numai la valoarea relativă medie a volatilităților α. În literatură, există unele relații de dependență între valorile volatilității medii α și temperaturile de fierbere ale componenților puri, T_A și T_B. O astfel de relație are forma simplă:

$$\lg\ \alpha = K\frac{T_B - T_A}{T_B + T_A} \qquad (5)$$

Constanta K nu depinde de natura componenților [11], iar dimensiunile se definesc prin raportul λ_i^f (kcal)/T_i^f și variază, după diferiți autori, între 8,9 și 9,2, valoarea acceptată în general fiind o valoare medie, $K = 9{,}02$ [12, 13, 14].

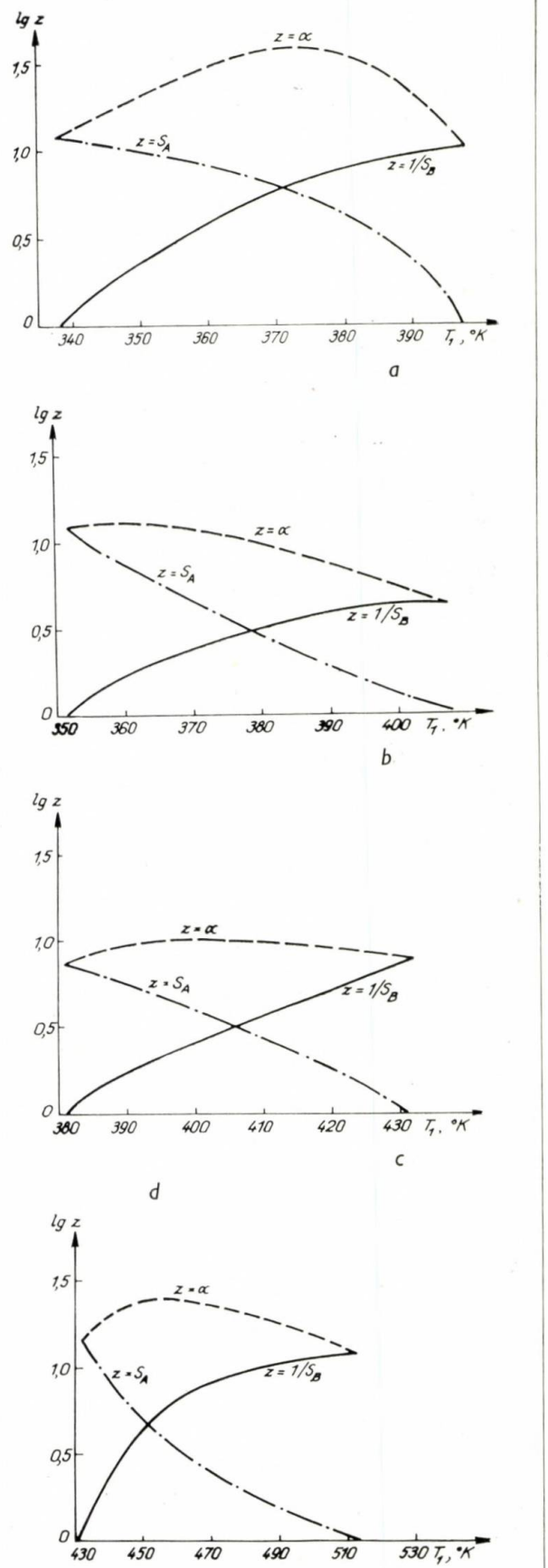


Fig. 2 *a*, *b*, *c*, *d*. Variația cu temperatura a mărimilor α, S_A, $1/S_B$, pentru sistemele 1, 2, 4 și 8 din tabela 1.

Tabela 3

CORELAREA VOLATILITĂȚII MEDII CU TEMPERATURILE DE FIERBERE ALE COMPONENȚILOR DIN SISTEMELE STUDIATE

Sist. nr.	$T_B - T_A$	$T_B + T_A$	$\lg \alpha_m$	$\lg M$	$\lg \bar{\alpha}$	$\lg \alpha_5$	$\lg \alpha_6$	$\lg \frac{T_B}{T_A}$	K_{Tr}
1	59,5	735,5	1,00	1,58	1,290	0,730	0,760	71	8,85
2	56,7	759,9	0,63	1,12	0,875	0,673	0,705	64	3,17
3	54,1	834,5	1,22	1,51	1,365	0,585	0,623	56	12,50
4	50,2	812,4	0,87	1,00	0,935	0,558	0,590	53	5,15
5	70,0	864,8	1,36	1,73	1,545	0,730	0,780	70	12,60
6	66,8	883,4	1,18	1,32	1,250	0,683	0,733	67	8,77
7	74,0	962,6	1,30	1,44	1,370	0,695	0,760	67	10,57
8	82,0	954,6	1,08	1,38	1,230	0,783	0,853	76	8,78

Valorile volatilităților medii pentru sistemele studiate și calculate cu ajutorul formulei (5), notate α_5, sînt prezentate în tabela 3. Se observă valori mult mai mici decît valorile determinate experimental, și anume sînt depășite atît valorile medii determinate din datele experimentale $\bar{\alpha}$, calculate ca medii geometrice a mărimilor nelogaritmate, $\bar{\alpha} = \sqrt{\alpha_m \alpha_M}$. În mod similar, se prezintă și valorile experimentale minime α_m și valorile maxime α_M, corespunzătoare volatilității relative.

Din datele prezentate în tabela 3 se observă, de asemenea, că ordinea de creștere a volatilității relative α_5, de la un sistem la altul nu este în concordanță cu ordinea valorilor medii reale $\bar{\alpha}$.

La neconcordanțe similare se ajunge și dacă, pentru corelarea volatilității relative cu temperaturile de fierbere ale componenților, se folosește o formulă ameliorată:

$$\lg \alpha = (T_B - T_A)\left(K + \frac{K'}{T_B + T_A}\right) \qquad (6)$$

în care $K = 2 \cdot 10^{-3}$ și $K' = 7{,}9$ și sînt independente, ca și valoarea constantei K din relația (5), de natura componenților A și B, ecuație cu ajutorul căreia s-au calculat datele din tabela 3 consemnate sub simbolul α_6 [15].

S-a încercat să se facă corelarea volatilităților cu temperaturile de fierbere, cu ajutorul unei formule, în care se ia în considerație natura constituenților prin intermediul constantei care variază de la un sistem la altul [16]:

$$\lg \alpha = K_{Tr} \lg (T_B/T_A) \qquad (7)$$

K_{Tr}, denumită constanta T r e g u b o v, [16] are o valoare constantă în serii omoloage, dar variază de la o serie la alta și reprezintă un criteriu de corelare între α, T_A și T_B. Din datele prezentate în ultima coloană a tabelei 3 se observă că nu există proporționalitate între $\lg \bar{\alpha}$ și $\lg (T_A/T_B)$, iar K_{Tr} variază nesemnificativ în cadrul aceleiași serii omoloage.

În concluzie, se observă că, în cazul sistemelor studiate, nu se poate realiza o corelare între volatilitatea relativă medie și temperaturile de fierbere ale constituenților cu ajutorul ecuațiilor clasice. Nu se pot explica, de asemenea, valorile experimentale foarte mari ale volatilității relative medii ($\bar{\alpha}$), variația foarte puternică a volatilității cu temperatura și cu compoziția soluției, precum și variația volatilității cu natura constituenților care formează sistemele respective.

Variația volatilității cu natura constituenților nu poate fi aplicată numai prin corelare cu temperaturile de fierbere, deoarece din datele experimentale se observă că volatilitățile medii scad în ordinea nC$_4$—C$_1$, izo-C$_4$—C$_2$ în sistemele 1—4, alcool—alcooleter și în ordinea C$_1$—nC$_4$, C$_2$ izo-C$_4$, în sistemele 5—8, alcooleter — dieter.

În mod similar, este dificil să se interpreteze, pe această cale, variația cu temperatura a volatilității relative, variația raportului α_M/α_m, alura curbelor $\alpha(T)$ ce prezintă maxime puternice pentru unele sisteme și slab pronunțate pentru altele, variația raportului volatilităților limită în intervalul temperaturilor de fierbere etc.

Interpretarea acestor abateri se poate îmbunătății, dacă, în locul ecuațiilor stabilite experimental de autorii citați, se vor folosi, pentru corelare, unele ecuații bazate pe teoria termodinamică a soluțiilor, utilizîndu-se și alți parametrii suplimentari, pe lîngă cei folosiți pînă în prezent, cum ar fi dependența căldurilor latente de vaporizare de temperatură și alte proprietăți fizice ale componenților sistemelor.

Bibliografie

1. C s o m o n t a n y i L., I o n i ț ă Gh., P ă r ă u ș e a n u V., Rev. de Chimie nr. 6 / 69, p. 345.
2. I o n i ț ă, Gh., C s o m o n t a n y i, L., P ă r ă u ș e a n u V., Rev. de Chimie nr. 7, 1969, p. 405.
3. L e b e d e e v, K o z l o v, V. M., Him. i kataliz. 7, nr. 3, 1969, p. 140.
4. N y e a n d e r B., G o b r i e l s o n, C. O., Act. Chim. Scand. nr. 8, 1954, p. 1530.
5. * * * Brevet U.R.S.S. 170939, 1965.
6. * * * Patent Elveția 347175, 1960.
7. * * * Patent S.U.A. 2690480, 1954.
8. * * * Patent Anglia 795866, 1958.
9. N a g a s a k a, N., H i r a t i, M., Chem. Engl. (Japan), 16—83, 1952.
10. R e i d, R. C., S h e r w o o d, T. K. „The properties of Gases and Liquides" Mc Graw — Hill, New York, 1958.
11. K a f a r o v, V. V., Bazele transferului de masă, Vyssaya Skola Moscova, 1972.
12. * * * „Berechnung termodynamischer Stoffwerke von Gasen und Flüssigkeiten", Dtsch — V.F. Grundstoffind. — Leipzig, 1966.
13. R o s e, E., Ind. Eng. Chem. **33**, 1941, p. 596.
14. R i c h t e r, H., Öl u. Kohle **40**, 1944, p. 282.
15. M e l p o l d e r, F. W., H e a d i n g t o n, C. E., Ind. Eng. Chem. **39**, 1947, p. 763.
16. T r e g u b o v, A. M., „Teoria distilării și rectificării", Gostoptehizd. Baku, 1946.

* * *

O. Smigelschi şi D. G. Suciu*

Hidrodinamica mişcărilor superficiale generate de gradienţi de temperatură

Prezenţa unor gradienţi de tensiune interfacială în lungul unei interfeţe lichid-lichid sau gaz-lichid determină apariţia unor mişcări al căror sediu este însăşi interfaţa şi a căror orientare, în planul acesteia, depinde de semnul gradientului de tensiune.

Cunoscute de mai bine de un secol [1] sub denumirea de „efecte Marangoni", aceste mişcări superficiale intervin, uneori în mod dramatic, într-o serie de procese de transfer prin interfeţe fluide. Într-adevăr, în timpul proceselor de transfer de masă sau căldură, în interiorul fazelor în contact pot apărea zone cu concentraţie sau temperatură diferite de cele din restul fazelor. Dacă aceste zone ajung la interfaţă, efectul lor va fi de a crea în aceasta, datorită dependenţei tensiunii interfaciale de temperatură sau concentraţie, gradienţi de tensiune interfacială, generatori de mişcări superficiale.

În cazul particular al mişcărilor produse de gradienţi de temperatură, una dintre manifestările spectaculare este reprezentată de celulele B é n a r d [2] care se formează în straturi subţiri de lichide încălzite la partea inferioară. Într-o lucrare anterioară [3], a fost pus în evidenţă faptul că în funcţie de grosimea stratului de lichid şi de valoarea gradientului de tensiune interfacială, mişcările superficiale pot avea caracter stabil, (ducînd la structuri convective toroidale de tipul celulelor Bérnard) oscilatoriu sau pot duce chiar la ruperea filmului de lichid. Acest ultim fenomen prezintă o deosebită importanţă în cazul suprafeţelor de transfer create prin filme descendente de lichid (coloane cu umplutură).

Lucrarea de faţă reprezintă o primă încercare de a obţine, pe cale experimentală şi teoretică, informaţii cantitative asupra distribuţiei vitezelor mişcărilor superficiale generate de gradienţi de temperatură.

Partea experimentală

S-au studiat cîmpurile de temperatură şi viteză create în cazul unei surse, practic, punctiforme de mişcări superficiale. Condiţiile de lucru au fost astfel alese (grosimi ale stratului de lichid de peste 4 cm), încît să se realizeze un cîmp stabil de viteze şi temperatură.

Sursa mişcărilor superficiale a fost constituită de o baghetă de cupru cu un diametru de 3 mm, încălzită electric la temperaturi variind între 30 şi 120°C.

Cîmpul de temperatură a fost măsurat cu ajutorul unei reţele de 12 termocuple Cu — Constantan de 0,2 mm. Printr-un sistem prevăzut cu şurub micrometric, reţeaua de termocuple putea fi deplasată pe verticală, în scopul măsurării temperaturilor la diverse adîncimi.

Cîmpul de viteze a fost măsurat la interfaţa lichid—aer, cu ajutorul unor trasori din folie de aluminiu, fotografiaţi în mişcare printr-un sistem stroboscopic, astfel încît pe aceeaşi fotografie să apară imagini succesive ale aceluiaşi trasor, la intervale egale de timp. Cîmpul de viteze din interiorul lichidului a fost pus în evidenţă cu ajutorul unor trasori din pulbere de aluminiu.

Drept lichide au fost folosite apă, glicerină, etilenglicol şi diferite uleiuri, la temperatura ambiantă.

Experienţele de vizualizare a structurilor convective au pus în evidenţă formarea unor celule toroidale rotitoare, întru totul similare celor generale, prin coborîrea locală a tensiunii superficiale cu ajutorul unor soluţii de substanţe capilar active [4]. Suprafaţa lichidului din cuvă se deplasează centrifug faţă de punctul cald, regiunea de sub punctul cald este afectată de mişcări ascendente, iar regiunile mai îndepărtate de acesta, la partea inferioară a stratului de lichid, se deplasează centripet.

Aceleaşi structuri celulare se regăsesc şi în cîmpurile de temperatură formate, izotermele avînd aspect similar liniilor de curent. În figura 1 se prezintă izoterme tipice obţinute în cazul încălzirii locale a unui strat de etilenglicol. Valorile trecute în diagramă reprezintă diferenţe de temperatură faţă de temperatura unui termocuplu de referinţă. O constatare deosebit de importantă, ce va fi utilizată în cadrul părţii teoretice, este aceea că diferenţele de temperatură se sting extrem de repede, pe măsură ce creşte distanţa faţă de sursa caldă. Aceasta dovedeşte preponderenţa transferului termic convectiv, în raport cu cel conductiv, pe direcţie radială.

În figura 2 sînt reprezentate curbe tipice pentru variaţia vitezei superficiale cu distanţa, faţă de sursa caldă. Se constată că vitezele cresc pe măsură ce creşte diferenţa de temperatură dintre sursa caldă şi masa lichidului şi scad pe măsură ce creşte distanţa faţă de originea mişcărilor. Întrucît gradienţii de temperatură se anulează practic la distanţe foarte mici de interfaţă rezultă, că, exceptînd o regiune restrînsă din imediata vecinătate a suprafeţei calde, mişcarea lichidului rezultă exclusiv din motive de continuitate.

Partea teoretică

Deplasările superficiale ale lichidului sînt determinate de gradientul longitudinal de tensiune superficială care produce o tensiune tangenţială la interfaţă. Mişcarea interfeţei induce, prin transfer de moment, deplasări ale straturilor învecinate de lichid. Hidrodinamica acestui proces poate fi descrisă de ecuaţiile Navier-Stokes ale curgerii. Condiţia la limită ce particularizează însă sistemul leagă tensiunea

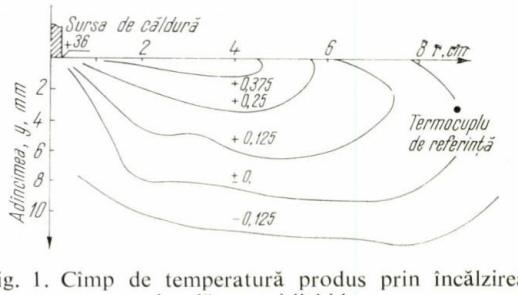


Fig. 1. Cîmp de temperatură produs prin încălzirea locală a unui lichid.

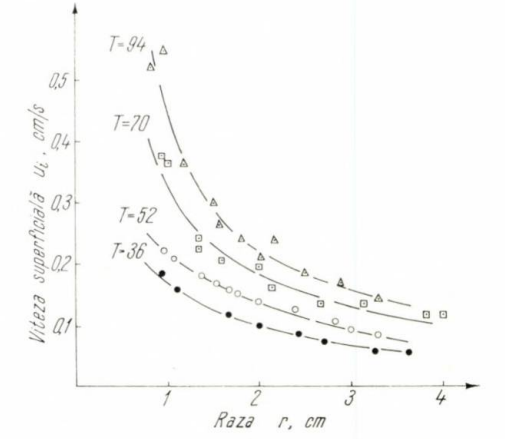


Fig. 2. Dependenţa vitezelor superficiale de rază şi diferenţa de temperatură.

* Institutul politehnic-Bucureşti.

tangențială la interfață de gradientul de tensiune superficială, determinat, la rîndul său, de cîmpul superficial de temperaturi. Astfel, din cauza interacțiunii dintre procesul hidrodinamic și cel de transfer termic ecuația Fourier-Kirchof trebuie rezolvată simultan cu ecuațiile Navier-Stokes.

Presupunînd simetrie cilindrică, ecuația de transfer termic, în care, pe baza observațiilor experimentale, s-a neglijat transferul conductiv radial în raport cu cel convectiv, este:

$$u\frac{\partial T}{\partial r} + v\frac{\partial T}{\partial y} = a\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \tag{1}$$

Ecuații de curgere sînt:

$$u\frac{\partial u}{\partial r} + v\frac{\partial u}{\partial y} = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2}\right) \tag{2}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\,u) + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \tag{3}$$

Condițiile la limită se scriu presupunînd distribuții semiinfinite și admițînd că transferul de căldură de la sursa caldă este realizat exclusiv de către un film superficial de grosime δ care se deplasează, datorită forțelor superficiale cu viteza radială u. Stratul de grosime δ este stratul în care își au sediul forțele interfaciale. Această a doua presupunere este justificată de observația experimentală că distribuția vitezelor nu este, practic, influențată de adîncimea de afundare în lichid a baghetei calde.

Prin urmare:

$$r = r_o \quad u = 0 \qquad T = \begin{cases} T_o & 0 < y < \delta \\ 0, & \delta < y < \infty \end{cases} \tag{4}$$

$$y = 0 \quad v = 0; \qquad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\eta}\frac{\partial \sigma}{\partial r}; \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \tag{5}$$

$$y = \infty \quad u = v = 0; \qquad T = 0 \tag{6}$$

Condițiile (5) decurg din considerarea efectului Marangoni și neglijarea transferului de căldură de la suprafață la aer.

Dacă se urmărește în special distribuția vitezelor superficiale, ecuațiile (1) — (3) se pot simplifica, neglijînd termenii $v\frac{\partial T}{\partial y}$ și $v\frac{\partial u}{\partial r}$ $\left(\text{deoarece la interfață } v = \frac{\partial T}{\partial y} = 0\right)$ și reținînd din membrul drept al ecuației (2) doar termenul $\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}$

Ecuațiile (1) și (2) devin astfel:

$$u\frac{\partial T}{\partial r} = a\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \tag{7}$$

$$u\frac{\partial u}{\partial r} = \nu\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \tag{8}$$

Evaluări numerice efectuate pe baza soluțiilor obținute arată că aproximațiile efectuate sînt cu totul rezonabile, exceptînd regiunea din imediata vecinătate a sursei de căldură ($r \approx r_o$).

Introducînd o nouă variabilă:

$$t = \int_{r=r_o}^{r} \frac{dr}{u} \tag{9}$$

ecuațiile de mai sus pot fi scrise:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \tag{10}$$

și:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \nu\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \tag{11}$$

Drept urmare a schimbării de variabilă, prima din condițiile (5) se modifică, devenind:

$$y = 0, \qquad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\eta u}\frac{\partial \sigma}{\partial t} \tag{12}$$

Ținînd cont că pentru majoritatea lichidelor:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = \beta = \text{const.}, \tag{13}$$

condiția (12) devine:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{y=o} = -\frac{\beta}{\rho u_i}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{y=o} \tag{14}$$

Soluția ecuației (10) pentru condițiile limită (4), cu $t = 0$ în loc de $r = r_o$ și (5), este:

$$T = \frac{T_o}{2}\left[\operatorname{erf}\frac{\delta - y}{2\sqrt{at}} + \operatorname{erf}\frac{\delta + y}{2\sqrt{at}}\right] \tag{15}$$

de unde:

$$T_{y=o} = T_o \operatorname{erf}\frac{\delta}{2\sqrt{at}} \tag{16}$$

și:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{y=o} = -\frac{\delta T_o}{2\sqrt{\pi a}}\, t^{-3/2}\, e^{-\frac{\delta^2}{4at}} \tag{17}$$

astfel încît condiția limită (14) devine:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{y=o} = \frac{\beta}{\eta u_i}\frac{\delta T_o}{2\sqrt{\pi a}}\, t^{-3/2}\, e^{-\frac{\delta^2}{4at}} = \frac{-F(t)}{u_i} \tag{18}$$

Soluția ecuației (11) pentru condițiile limită (4), (6) și (18) poate fi obținută cu ajutorul teoremei lui Duhamel:

$$u = \left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{1/2} \int_o^t \frac{F(t-\lambda)}{u_i(t-\lambda)}\, e^{-\frac{y^2}{4\nu\lambda}}\, \frac{d\lambda}{\lambda^{1/2}} \tag{19}$$

și, prin urmare, distribuția radială a vitezelor superficiale este dată de:

$$u_i = \left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{1/2} \int_o^t \frac{F(t-\lambda)}{u_i(t-\lambda)}\, \frac{d\lambda}{\lambda^{1/2}} \tag{20}$$

Ecuația integrală (20) este similară celei obținute anterior [5], pentru cazul dizolvării unor substanțe tensioactive, și poate fi soluționată numeric.

Spre deosebire de cazul mișcărilor determinate de gradienți de concentrație, în cazul analizat în lucrarea de față se poate obține, pe baza unor aproximații rezonabile, o expresie explicită pentru viteza superficială.

Astfel, observațiile experimentale, completate de curbe de distribuție a gradientului normal de viteză, rezultate din integrarea numerică a ecuației (20), indică faptul că tensiunea tangențială la interfață se stinge, practic, după o distanță extrem de scurtă (aprox. 10^{-2} cm) de sursa caldă. Se poate astfel presupune că mișcarea superficială decurge în două etape, o primă etapă de accelerare în care tensiunea tangențială este constantă, urmată de o a doua etapă în care mișcarea rezultă din motive de continuitate.

Pentru etapa de accelerare, soluția ecuației (11) este:

$$u = 2F_o\left[\left(\frac{\nu t}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\frac{y^2}{4at}} - \frac{y}{2}\left(1 - \operatorname{erf}\frac{y}{2\sqrt{at}}\right)\right] \tag{21}$$

iar viteza superficială:

$$u_i = 2F_o\left(\frac{\nu t}{\pi}\right)^{1/2} \tag{22}$$

în care:

$$F_o = -\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right) = \text{const.}$$

În conformitate cu ecuația (18), se presupune că:

$$F_o = -\frac{\beta}{\eta u_M}\frac{\delta T_o}{2\sqrt{\pi a}}\, t_M^{-3/2}\, e^{-\frac{\delta^2}{4at_M}} \tag{23}$$

în care u_M reprezintă valoarea maximă a vitezei superficiale, iar t_M valoarea corespunzătoare maximului funcției $F(t)$. Din ecuația (18) rezultă:

$$t_M = \frac{\delta^2}{6\,a} \tag{24}$$

Din ecuațiile (23), (24) și (25) rezultă:

$$u_M = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} e^{-3/4} \left(\frac{-\beta\, T_o}{\delta \rho}\right)^{1/2} \left(\frac{a}{\nu}\right)^{1/4} \tag{25}$$

și:

$$F_o = 3\, e^{-3/2} \left(\frac{a}{\nu}\right)^{3/4} \left(\frac{-\beta\, T_o}{\rho}\right)^{1/2} \delta^{-3/2} \tag{26}$$

Pentru cea de a doua etapă, de decelerare, soluția ecuației (11) este [6]:

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi \nu (t - t_M)}} \int_{-\infty}^{\infty} u\,(y_M)\, e^{-\frac{(y - y_M)^2}{4\nu (t - t_M)}}\, dy_M \tag{27}$$

Întrucît interesează, în special, vitezele din vecinătatea suprafeței, pentru distribuția $u(y_M)$ a vitezelor la momentul $(t - t_M)$, se ia în considerare doar primul termen al ecuației (21). Ecuația (27) devine, deci:

$$u = \frac{F_o}{\pi} \left(\frac{t_M}{t - t_M}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{y_M^2}{4\nu t_M} + \frac{(y - y_M)^2}{4\nu (t - t_M)}\right)} dy_M \tag{28}$$

Integrînd pentru $y = 0$, se obține următoarea distribuție a vitezelor la interfață:

$$u_i = \frac{2F_o}{\sqrt{\pi}}\, \nu^{1/2}\, t_M\, t^{-1/2} \tag{29}$$

Ținînd cont de (9):

$$r - r_M = \int_{t_M}^{t} u_i\, dt = \frac{4\, F_o}{\sqrt{\pi}}\, t_M\, \nu^{1/2}\, (t^{1/2} - t_M^{1/2}) \tag{30}$$

în care r_M rezultă din ecuațiile (9) și (22):

$$r_M = \int_{o}^{t} u_i\, dt = \frac{4}{3} F_o \left(\frac{\nu}{\pi}\right)^{1/2} t_M^{3/2} \tag{31}$$

Din ecuațiile (30) și (31) rezultă:

$$t = \frac{\pi}{\nu} \left(\frac{r + 2r_M}{4F_o\, t_M}\right)^2 \tag{32}$$

și, împreună cu ecuația (30):

$$u_i = \frac{8F_0^2\, t_M^2}{\pi (r + 2r_M)} \tag{33}$$

Deoarece r_M are valori extrem de reduse (10^{-2} cm), termenul $2r_M$ poate fi neglijat în raport cu r, astfel încît distribuția generală a vitezelor superficiale poate fi descrisă cu suficientă acuratețe de expresia:

$$u_i = 0{,}0975\, \frac{(-\beta\, T_0)\, \delta}{\rho\, (\nu\, a)^{1/2}\, r}, \tag{34}$$

obținută pe baza ecuațiilor (23), (25) și (33).

Se constată că viteza superficială este direct proporțională cu diferența de temperatură T_o ce determină mișcările, respectiv cu diferența de tensiune superficială, și invers proporțională cu distanța de la sursa caldă. Ecuația (34) nu conține decît constante numerice sau fizico-chimice ale sistemului, întrucît grosimea δ, în care se manifestă efectul forțelor superficiale, este tot o caracteristică fizico-chimică a sistemului.

Ecuația finală dedusă este comparată în figurile 3 și 4 cu datele experimentale primare prezentate în figura 2. După cum se poate observa, concordanța ecuației (34) cu experiența de o simplitate remarcabilă, este satisfăcătoare.

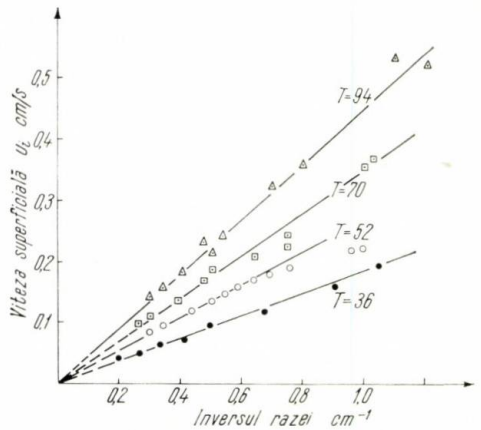


Fig. 3. Variația vitezei superficiale cu inversul razei la valori constante ale diferenței de temperatură.

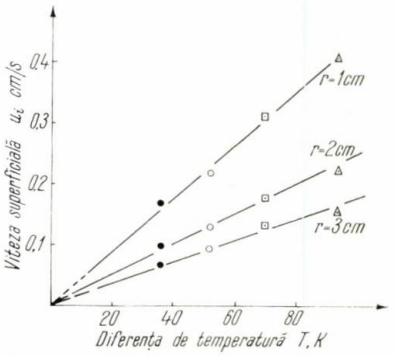


Fig. 4. Variația vitezei superficiale cu diferența de temperatură, la valori constante ale razei.

Notații

a — difuzivitate termică;
F — funcție definită de ecuația (17);
F_o — gradientul normal al vitezei radiale la interfață în perioada de accelerare, constant;
r — coordonată radială;
t — variabilă definită prin ecuația (9);
T — diferență de temperatură față de masa lichidului;
u — componentă radială a vitezei;
v — componentă normală a vitezei;
y — coordonată normală;
$\beta = \frac{\partial \sigma}{\partial T}$ — coeficient de variație a tensiunii superficiale cu temperatura;
δ — grosimea stratului în care acționează forțele superficiale;
η — viscozitatea dinamică;
λ — variabilă de integrare;
ν — viscozitate cinematică;
ρ — densitate;
σ — tensiune superficială;

Indici

i — referitor la interfață;
M — referitor la valoarea maximă a variabilei;
o — referitor la sursa caldă.

Bibliografie

1. Marangoni, C., Ann. Physik, **143,** 1871, p. 337.
2. Bénard, H., Ann. Chim. Phys. **23,** 1901, p. 62.
3. Suciu, D. G., Smigelschi, O., Ruckenstein, E., Trans. Inst. Chem. Engrs., **48** T, 1968, p. 176.
4. Smigelschi, O., Suciu D. G., Chem. Eng. Sci. **23,** 1968, p. 1511.
5. Ruckenstein, E., Smigelschi, O., Suciu D. G., Chem. Eng. Sci. **25,** 1970, p. 1249.
6. Carslaw, H. S., Jaeger, I. C., Conduction of heat in solids, Oxford, Clarendon Press, 1959.

Cornelia Balaban şi Gheorghiţa I. Jinescu*

Comportarea hidrodinamică a bulelor de gaz în prezenţa oscilaţiilor

În procese ca absorbţia, distilarea, rectificarea are loc transferul de masă de la bule de gaz sau vapori la o fază lichidă.

Din studiile efectuate asupra procesului de transfer de masă de la particule individuale la o fază fluidă continuă, rezultă că viteza transferului de masă depinde de forma şi mărimea particulei, de viteza de deplasare a particulei în mediul continuu şi de coeficientul de difuziune al substanţei transferate [1—4].

Pentru cazul particular al transferului de la bule de gaz la lichid, transferul de masă depinde şi de vîrsta bulei, de presiunea parţială a gazului inert, în cazul amestecurilor de gaze, precum şi de presiunea hidrostatică la care se găseşte bula în mediul continuu [5—10].

Din relaţiile existente pentru coeficientul de transfer de masă obţinute pe baza modelului celor două filme — relaţia lui Whitman:

$$k = \frac{D}{l} \tag{1}$$

modelului penetraţiei — relaţia lui Higbie:

$$k = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\theta}} \tag{2}$$

modelului reînnoirii — relaţia lui Danckwerts:

$$k = \sqrt{D\,s}\ \coth\sqrt{\frac{s\,l^2}{D}} \tag{3}$$

rezultă că valoarea coeficientului de transfer depinde de grosimea filmului, l, de viteza de reînnoire, s, a elementelor de fluid de la suprafaţa de transfer şi de timpul de contact, θ al elementelor la suprafaţa de transfer [11].

Din relaţiile (1—3) se observă că, pentru a influenţa transferul de masă, trebuie acţionat asupra termenilor l, s şi θ, care sînt determinaţi de regimul hidrodinamic al celor două faze la interfaţa particulă-fază continuă. Rezultă, deci, importanţa studiului concomitent al hidrodinamicii interfeţelor de contact şi a transferului de masă, în cazul fiecărui procedeu de intensificare.

În prezent, există tendinţa de a intensifica procesele de transfer prin utilizarea unor tehnici caracterizate fie prin introducerea unor energii suplimentare în sistem: pulsare, vibrare, utilizarea ultrasunetelor, a cîmpului magnetic, a cîmpului electric, fie prin crearea, chiar în interiorul sistemului, a unei turbulenţe suplimentare, cu ajutorul unor promotori statici de turbulenţă: rugozităţi superficiale, dispozitive de dispersare a fazelor.

Pulsarea unei faze continue şi vibrarea aparatului sau a dispozitivelor introduse în zona activă a aparatului, realizînd intensificări ale transferului de masă de ordinul 100%—600%, în funcţie de natura sistemelor şi de caracteristicile oscilaţiilor, sînt utilizate la scară pilot şi industrială în operaţii de absorbţie [12, 13], extracţie [14—16], rectificare [17], uscare [18], evaporare, pentru îmbunătăţirea unor tehnici de lucru, de exemplu fluidizarea[19]. De asemenea se, menţionează în literatură, încă din anul 1957 utilizarea ultrasunetelor ca mijloc de intensificare a proceselor de transfer, în cazul absorbtiei [20]. Mai recent, ultrasunetele sînt utilizate industrial şi la realizarea operaţiilor de uscare a substanţelor termolabile [21], de sedimentare, de filtrare a suspensiilor, deoarece este o modalitate de a introduce oscilaţii în sisteme, relativ simplu de realizat industrial [22—23].

Intensificarea operaţiilor de transfer de masă şi căldură duce la: micşorarea gabaritului instalaţiilor la aceeaşi productivitate, mărirea productivităţii instalaţiilor existente şi îmbunătăţirea calităţii produselor.

Deşi s-au realizat numeroase studii experimentale şi teoretice, complexitatea condiţiilor hidrodinamice în prezenţa oscilaţiilor nu a permis, obţinerea unor relaţii generale de calcul pentru coeficientul de transfer de masă în prezenţa unei forţe perturbatoare oscilante.

Din cercetările experimentale, rezultă mărirea intensificării transferului de masă cu creşterea frecvenţei, ν şi a amplitudinii, a, a oscilaţiilor. Calitativ, aceste rezultate pot fi explicate prin efectele prezenţei forţei oscilante: micşorarea vitezei medii de deplasare a particulelor, ceea ce duce la creşterea timpului de contact [24—27]; mărirea turbulenţei în interfeţele de contact; modificarea ariei suprafeţei de contact prin deformările bulelor de gaz [28, 29].

Rezultă că forţa oscilantă modifică regimul hidrodinamic al interfeţelor de transfer; de aici, importanţa studiului hidrodinamicii interfeţei de contact în sisteme în care acţionează o forţă oscilantă.

În cadrul Catedrei de procedee şi aparate din Institutul politehnic-Bucureşti, există o preocupare pentru studiul şi dezvoltarea unor procedee moderne de realizare a operaţiilor de transfer, iniţiată şi îndrumată de acad. prof. dr. docent Emilian A. Bratu [17, 19, 28, 30—32]. Pe această linie, se înscrie lucrarea de faţă, în care se studiază comportarea hidrodinamică a bulelor de gaz, în două situaţii: în coloane de lichid vibrate mecanic şi în prezenţa ultrasunetelor.

Utilizarea acestor două modalităţi de introducere a oscilaţiilor în sistemul lichid-gaz a permis obţinerea

* Institutul politehnic-Bucureşti.

Tabela 1

RELAȚII PENTRU VITEZA DE ASCENSIUNE A BULELOR DE GAZ ÎN MEDII NEOSCILATE.

	Forma bulelor	Viteza de ascensiune	Domeniul de curgere
1	Sferă rigidă	$W_b = \frac{1}{18}\frac{\rho_L g d_b^2}{\eta_L}$	$Re \leqslant 2$
2	Sferă fluidă cu circulație internă	$W_b = 0{,}33 g^{0{,}76}\left(\frac{\rho_L}{\eta_L}\right)^{0{,}52}\left(\frac{d_b}{2}\right)^{1{,}28}$	$2 \leqslant Re \leqslant 4{,}02M^{0{,}214}$
3	Elipsoid de rotație cu circulația internă	$W_b = 1{,}91\left(\frac{\sigma}{\rho_L d_b}\right)^{1/2}$	$4{,}02M^{0{,}214} \leqslant Re \leqslant 3{,}1M^{0{,}25}$
4	Ciupercă, calotă sferică neregulată	$W_b = 1{,}18\left(\frac{\sigma g}{\rho_L}\right)^{1/4}$	$3{,}1M^{0{,}25} \leqslant Re$
5	Ciupercă, calotă sferică neregulată	$W_b = 1{,}53\left(\frac{\sigma g}{L}\right)^{1/4}$	$3{,}1M^{0{,}25} \leqslant Re$
6	Calotă sferică	$W_b = 0{,}715\ (g d_b)^{1/2}$	$d_b \geqslant 2$ cm

de informații asupra comportării hidrodinamice a bulelor de gaz față de sistemele neoscilate.

Date experimentale și discuții

În lucrare, s-a urmărit viteza de ascensiune a bulelor de gaz într-o coloană de lichid vibrată mecanic și într-o coloană de lichid supusă acțiunii energiei ultrasonice, în funcție de: diametrul bulelor de gaz, d_b, înălțimea coloanei de lichid, H, caracteristicile oscilațiilor (amplitudine, a, și frecvență, ν, în cazul vibrațiilor mecanice și puterea specifică I a energiei sonice disipată în coloană, în cazul ultrasunetelor).

Instalația experimentală utilizată în cazul vibrării mecanice, precum și modul de lucru au fost descrise într-o lucrare anterioară [33]. În cazul utilizării energiei sonice, instalația experimentală nu se deosebește

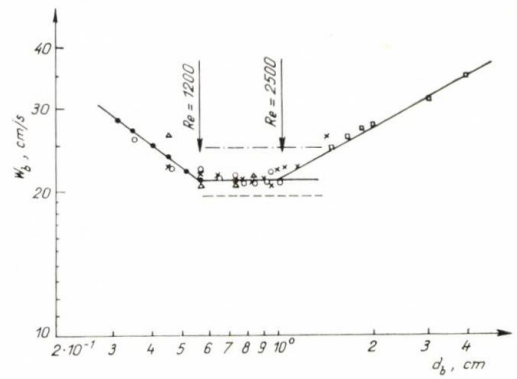


Fig. 1. Dependența vitezei de ascensiune a bulei de gaz, W_b, de diametrul bulei, d_b. Înălțimea coloanei de lichid H:

Δ — 30 cm, × — 50 cm, o — 100 cm; curbe trasate cu valorile calculate cu ecuațiile: —●—●—●— (3), ———— (4), —•—•—•— (5) din tabela 1; —— (4) și —□—□—(5) din text.

de cea precedentă decît prin înlocuirea vibratorului mecanic cu un generator de ultrasunete magnetostrictiv ,cu o frecvență de rezonanță de 21 kHz și o putere de 100 W.

Deoarece rezultatele teoretice și experimentale ale diverșilor cercetători, referitoare la viteza de ascensiune a unei bule de gaz într-un lichid, concordă în cel mai bun caz calitativ, s-a considerat necesar să se determine această mărime în condițiile geometrice ale instalației experimentale prezente.

Rezultatele experimentale proprii, prezentate în figura 1, sînt comparate cu rezultate teoretice calculate după ecuațiile recomandate de literatură pentru viteza de ascensiune a bulelor de gaz corespunzătoare diverselor domenii de curgere (tabela 1 [33]).

Experimental, s-a lucrat în două domenii de curgere, delimitate de valoarea Reynolds critic pentru bula de gaz, la 1200.

Pentru $Re_b < 1200$, datele experimentale proprii obținute pentru viteza de ascensiune a bulelor concordă cu valorile teoretice calculate cu ecuația 4 din tabela 1, indiferent de înălțimea coloanei de lichid parcursă de bula de gaz. Pentru $Re_b > 1200$, datele experimentale se înscriu pe o curbă, a cărei ecuație este:

$$W_b = 1{,}3\left(\frac{\sigma_{Lg}}{\rho_L}\right)^{1/4} \qquad (4)$$

care diferă de ecuațiile (4) și (5) din tabela 1 doar prin valoarea constantei adimensionale. Valoarea 1,3 a constantei obținute în lucrarea de față este mai apropiată de valoarea 1,53, dedusă teoretic de Harmathy, comparativ cu valoarea 1,18, propusă de Peebles și Garber, pe baze empirice.

Cu creșterea diametrului, bulele de gaz capătă forma de calotă sferică bine definită și au o viteză de ascensiune proporțională cu $d_b^{1/2}$, conform ecuației:

$$W_{b,o} = 0{,}62\sqrt{g\,d_b} \qquad (5)$$

asemănătoare ecuației 6 din tabela 1.

Deoarece în domeniul pentru care $Re_b > 1200$ viteza de ascensiune este independentă de diametrul bulei, studiul experimental al influenței oscilațiilor mecanice și al energiei sonice asupra vitezei de ascensiune a bulelor de gaz a fost efectuat în acest domeniu.

În figurile 2 și 3 se reprezintă viteza de ascensiune a bulelor de gaz în coloane vibrate mecanic, respectiv, în prezența ultrasunetelor.

În cazul oscilațiilor mecanice, s-a reprezentat grafic viteza de ascensiune, funcție de raportul accelerațiilor vibrațională și gravitațională, $\frac{a\omega^2}{g}$, această mărime fiind utilizată în mod curent pentru definirea intensității cîmpului oscilant.

Din figura 2 rezultă că viteza de ascensiune a bulelor nu este afectată de prezența oscilațiilor decît de la valoarea $\frac{a\omega^2}{g} \simeq 1$. Peste această valoare, viteza medie a bulei scade mult. Punctele experimentale se înscriu pe o curbă de forma:

$$\overline{W}_{b,o} = \frac{C}{\left(\frac{a\omega^2}{g}\right)^m} \tag{6}$$

Pentru a pune în evidență influența oscilațiilor asupra vitezei de ascensiune a bulelor, s-a reprezentat, în figura 4, raportul dintre viteza de ascensiune în prezența oscilațiilor și în absența acestora $\frac{\overline{W}_{bo}}{W_b}$, funcție de raportul $\frac{a\omega^2}{g}$.

Se observă că la valori $\frac{a\omega^2}{g} < 1$, viteza de ascensiune în prezența vibrațiilor mecanice este egală cu cea obținută în absența lor, deoarece $\frac{\overline{W}_{bo}}{W_b} = 1$. Pentru $\frac{a\omega^2}{g} > 1$, raportul $\frac{\overline{W}_{bo}}{W_b}$ scade, ajungîndu-se ca la o anumită valoare, $\frac{a\omega^2}{g}$, bula să fie staționară sau să aibă o mișcare descendentă, așa cum se arată și în literatură, pentru bule individuale sau ansambluri de bule [34].

Din relația 3, pentru $\frac{a\omega^2}{g} = 1$, se obține:

$$C = \overline{W}_{bo} = W_b \tag{7}$$

Exponentul m, dedus prin metoda celor mai mici pătrate, are valoarea: $m = 0{,}68$

deci, ecuația 6 devine:

$$\overline{W}_{b,o} = W_b \left(\frac{a\omega^2}{g}\right)^{-0{,}68} \tag{8}$$

Analog, în cazul utilizării ultrasunetelor, din datele experimentale rezultă pentru viteza medie de ascensiune a bulelor de gaz o dependență similară de intensitatea specifică a energiei sonice disipate în sistem, I.

$$\overline{W}_{b,o} = W_b I^{-0{,}21} \tag{9}$$

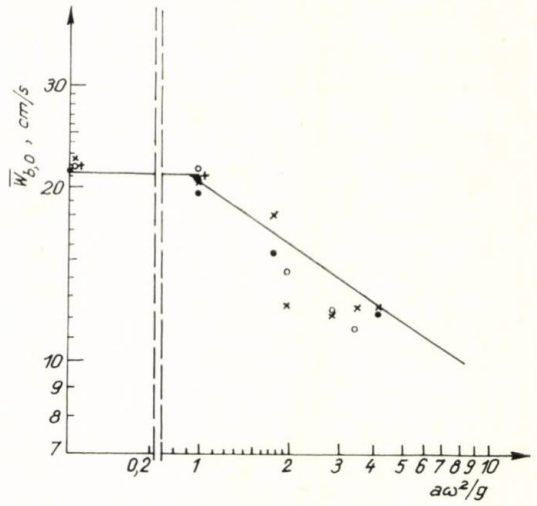


Fig. 2. Variația vitezei medii de ascensiune a bulei de gaz în coloane de lichid oscilate, $\overline{W}_{b,o}$, în funcție de raportul accelerațiilor $a\omega^2/g$; diametrul echivalent al bulelor de gaz d_b:
— 0,576 cm × — 0,725 cm; o — 0,915 cm; + — 1,05 cm:

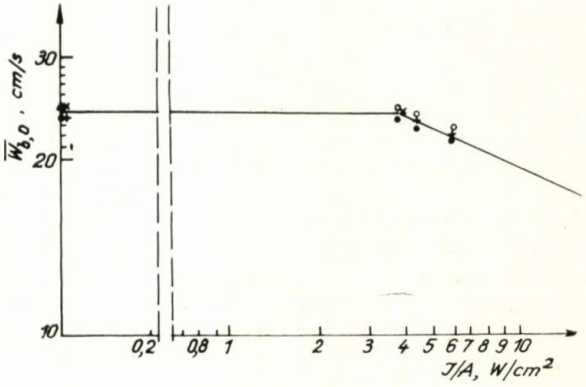


Fig. 3. Variația $\overline{W}_{b,o}$, în funcție de intensitatea specifică a energiei ultrasonice disipată în sistem I/A; diametrul echivalent al bulei de gaz:
● — 0,576; × — 0,725; o — 0,915.

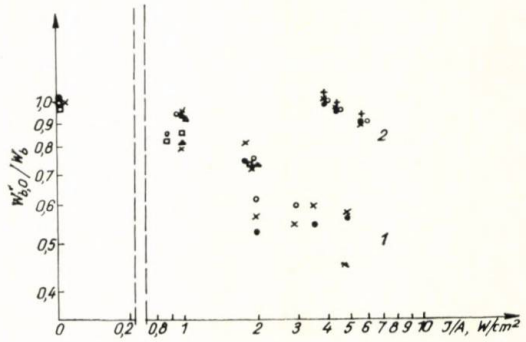


Fig. 4 1. Variația raportului $\frac{\overline{W}_{b,o}}{W_b}$, în funcție de raportul accelerațiilor $\frac{a\omega^2}{g}$;

2. Variația raportului $\frac{\overline{W}_{b,o}}{W_b}$, în funcție de intensitatea specifică a energiei ultrasonice disipate în sistem I/A:
diametrul bulelor de gaz: ● — 0,575; × — 0,725; + — 0,830; o — 0,915; Δ — 0,985; □ — 1,05; — 1,16; ▲ — 1,42 cm.

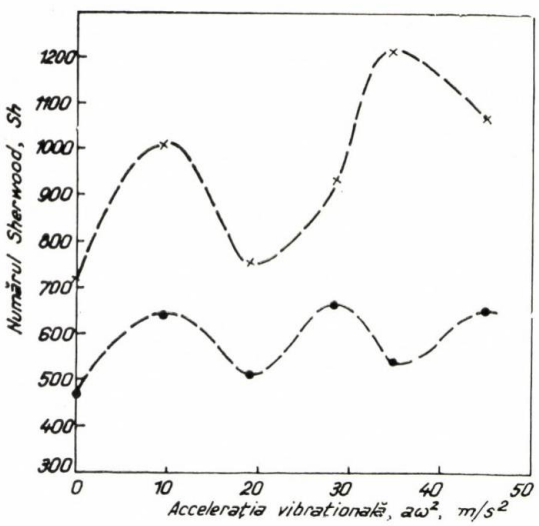


Fig. 5. Dependența numărului Sherwood de accelerația vibrațională, $a\omega^2$; diametrul echivalent al bulelor de gaz: ● — d_e = 0,576 cm, x — d_e = 0,725 cm.

Din datele experimentale se observă că viteza medie de ascensiune a bulelor de gaz, în prezența oscilațiilor mecanice și a energiei sonice, nu depinde de mărimea bulei, respectiv de diametrul ei echivalent, așa cum era de așteptat pentru domeniul $Re_b > 1200$, în care au fost făcute determinante.

Se consideră că influența mai mică a energiei sonice asupra vitezei de ascensiune a bulelor se datorează faptului că s-a lucrat cu o intensitate specifică mică. Este necesar să se determine intensitatea specifică pentru obținerea efectelor cantitativ similare cu cele de la vibrarea mecanică.

Micșorarea vitezei medii a bulei de gaz în condiții oscilate $\overline{W}_{b,o}$ determină creșterea duratei de staționare a bulelor de gaz în coloana de lichid oscilată. Acest fenomen nu poate explica singur intensificările de transfer de masă observate experimental [20, 28, 29].

Prezența oscilațiilor determină, însă apariția unor fenomene hidrodinamice intense: existența unui gradient de viteză la interfața de contact, turbulență în masa fazelor și în zonele de contact a fazelor. Condițiile hidrodinamice noi obținute, denumite și „turbulență de oscilare", micșorează rezistența stratului limită la transferul de masă, mărește forța motrice a operației de transfer, adică gradientul de concentrație, $\frac{dc}{dl}$, prin reducerea gradientului de concentrație în interiorul fiecărei faze și induce o accelerare a reînnoirii elementelor de fluid de la interfață.

Natura curgerii în bulă și în exteriorul bulei este puternic influențată de viteza de oscilare a lichidului. În cazul vibrării mecanice, oscilațiile rezultate în lichid sînt forțate și armonice, mișcarea sistemului fiind răspunsul la o excitație continuă, a cărei mărime variază sinusoidal în timp. Viteza acestor unde de oscilare este o viteză oscilatorie, cu perioade de accelerare și întîrziere, conform relației:

$$W_L = a\omega \sin \omega\tau \qquad (10)$$

Alternanța curgerilor accelerate și întîrziate produce modificări importante în stratul limită la interfața cu bula de gaz, dezvoltînd o turbulență interfacială, a cărei intensitate depinde de amplitudinea și frecvența pulsațiilor.

Viteza momentană a bulei de gaz, $W_{b,o}$, este o viteză relativă, datorită oscilării coloanei de lichid și poate fi exprimată calitativ prin relația:

$$W_{b,o} = W_b \pm a\omega \sin \omega\tau \qquad (11)$$

Mișcarea oscilatorie a bulei de gaz, conform relației (11), poate explica variația cu minime și maxime, determinată experimental, a coeficientului de transfer de masă sau a criteriului Sherwood, în funcție de accelerația mișcării oscilatorii, $a\omega^2$, prin apariția fenomenului de rezonanță (fig. 5). Din figura 5 se observă că valorile numărului Sh de pe porțiunile descendente ale curbei rămîn permanent mai mari, comparativ cu valorile în condiții neoscilate. Aceasta demonstrează importanța în intensificarea transferului de masă a turbulenței de oscilare determinată de modificările permanente ca valoare și sens a vitezei momentane a bulei de gaz.

Efectul turbulenței de oscilare cumulat cu efectul creșterii duratei de contact ar putea explica intensificările mari de transfer de masă obținute experimental prin introducerea în sistem a oscilațiilor.

Notații *

d_b — diametrul echivalent al bulei de gaz
D — coeficient de difuziune al gazului în lichid
g — accelerația gravitațională
l — grosimea stratului limită
M — grup adimensional $M = \frac{\rho_L \sigma}{g\eta_L^4}$
Re — numărul Reynolds $\frac{W_b d_b \rho_L}{\eta_L}$
W_b — viteza de ascensiune a bulei de gaz
$\overline{W}_{b,o}$ — viteza medie de ascensiune a bulei de gaz în prezența oscilațiilor
s — viteza de reînnoire a elementelor din stratul limită
η_L — viscozitatea lichidului
ρ_L — densitatea lichidului
σ — tensiunea superficială a lichidului
θ — timp de contact al elementelor în stratul limită
τ — timp

Bibliografie

1. Tavlarides, L. T., Coulaloglou, C. A., Zeitlin, M. A., Klinzing, G. E. și Gal-or, B., Ind. Eng. Chem. **62**, 1970, p. 6.
2. Linton, M., și Sutherland, K. L., Chem. Eng. Sci., **12**, 1960, p. 214.
3. Griffith, R. M., Chem. Eng. Sci., **12**, 1960, p. 198.
4. Rose, P. M. și Kintner, R. C., A. I. Ch. E. Journal, **12**, 1966, p. 530.
5. Leonard, J. H. și Houghton, G., Chem. Eng. Sci., **18**, 1963, p. 133.
6. Calderbank, P. H., Johnson, D. S. L. și Loudon, J., Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 235.
7. Weller, K. R., Canad. J. Chem. Eng., **50**, 1972, p. 49.
8. Johnson, A. I., Besik, F. și Hamielec, A. E., Canad. J. Chem. Eng. **47**, 1969, p. 559.
9. Loudon, J. R., Calderbank, P. H. și Coward, I., Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 614.
10. Koppel, L. B., Patel, R. D. și Holmes, J. T. A. I. Ch. E. Journal, **12**, 1966, p. 941.
11. Brusset, H., Depeyre, D. și Le Quang, T., Chem. Eng. Sci., **28**, 1973, p. 31.
12. Gorodețkii, I. Ia., Olevskii, V. M., Levitanaite, R. P. și Legocixina L. A., Him. Prom., **41**, 11, 1965, p. 34.
13. Molinier, J. și Angelino H., Génie Chimique, **104**, 8, 1971, p. 993.
14. Thomas, W. J., Trans. Inst. Chem. Eng., **47**, 9, 1969, p. T 304.
15. Ritcey, G. M., Chem. and Ind., **45**, 1971, p. 1294.

* Sistemul de unități C.G.S.

16. Pulsierende — Siebboden Extraktionskolonne, prospect, firma STAHL — Apparate und Gertätebau G.M.B.H., Viernheim, Hessen.
17. Bratu, A. Em. şi Gothard, A. F., Brevet RSR nr. 50597, 1966.
18. Transportatori a risonanza, Prospect nr. 23, „Vennanzetti Vibrazioni s.p.a. machine e impianti per le industrie", Milano, 1968.
19. Jinescu I. Gh., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1970
20. G. Hou'ghton, A. M. Mc Lean şi P. D. Ritchie, Chem. Eng. Sci. 7, 1957, p. 40.
21. Borisov Yu. Ya şi Ghinkina N. M. Fiz. Tech. Mosk. Ultrazvuka, 3, 1971, p. 579.
22. Boucher R. M. G., Gènie chimique 78, 1957 p. 14.
23. Nikitenko V. I. şi Tumbarov V. I., Akusticeski Jurnal, 8, 1972, p. 370.
24. Tunstall, E. B. şi Houghton, G., Chem. Eng. Sci., 23, 1968, p. 1067.
25. Molinier, J., Kuychoukov, G. şi Angelino, H. Chem. Eng. Sci. 26, 1971, p. 1401.
26. Chonowski, A. şi Angelino, H. Canad. J. Chem. Eng., 50, 1972, p. 23.
27. Jameson, G. J., Chem. Eng. Sci., 21, 1966 p. 35.
28. Tudose, R. Z., Lungu, M. şi Bratu E. A. Gen. Chimique, 104, 1971, p. 1769.
29. Balaban, C., Dobranis. Gh. şi Mihail, R. Revue Roumaine de Chimie 18, nr. 10, 1973 p. 1829.
30. Smigelschi O., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1965.
31. Suciu D., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1968.
32. Dutkai E., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1970.
33. Smigelschi, O., St. cerc. chim. 15, 1967 p. 677.
34. Buchanan, R. H. Jameson, G. şi Oedjoe, D., Ind. Eng. Chem. Fundamentals 1, 1962, p. 82.

Recenzie

R. B. HENDERSON, D. M. GOLDISH, E. R. HARRIS, K. L. MARSI, D. L. MAYFIELD şi C. E. OSBORNE: **Probleme de chimie organică**, (trad. din lb. engleză), Bucureşti, 1973, 237 p.

În 1969 a apărut în S.U.A. lucrarea: R. B. Henderson: „Problems in Organic Chemistry", redactată de un colectiv de autori de la catedra de chimie organică de la „California State College", ca o completare a cursurilor de chimie organică şi, într-o oarecare măsură, a cursului de „analiză organică calitativă" (din prefaţă). Desigur, lucrarea urmînd planul de predare a chimiei organice la „California State College," forma şi ordinea capitolelor diferă în mare parte de cele cu care sînt obişnuite studenţii din ţara noastră. Acest fapt reprezintă, însă, un avantaj pentru cititorii noştri, atît prin cunoaşterea unui punct de vedere diferit, cît — mai ales — prin faptul că îi pune în situaţia de a judeca pentru a stabili legături între diferite capitole. În orice caz, folosirea judicioasă a „problemelor", presupune existenţa unei baze de cunoştinţe de chimie organică la nivel superior. Ca urmare, lucrarea se adresează tuturor acelora care doresc să-şi fundamenteze cunoştinţele de chimie organică, fie prin completarea cursurilor universitare, fie prin readucerea aminte a unui material studiat mai de mult. Materialul prezentat în „Probleme de chimie organică" este foarte variat, fără a fi, însă, exhaustiv. Cele 13 capitole sînt grupate în trei părţi mari.

Partea I cuprinde capitole generale, care implică noţiuni fundamentale, ca: nomenclatura compuşilor organici simpli, notarea legăturilor, formulelor şi orbitalilor, izomeria. Tot aici s-a introdus şi un capitol despre acizi şi baze, în vederea dezvoltării şi înţelegerii unor noţiuni şi definiţii.

Partea a II-a se referă la reacţii şi metode de preparare. Sînt date diferite tipuri de exerciţii referitoare la reacţiile unor hidrocarburi alifatice, alcooli, halogenuri de alchil, eteri, compuşi carbonilici, acizi şi derivaţi, compuşi cu azot, compuşi cu sulf, benzen şi derivaţi, compuşi aromatici cu cicluri condensate, heterocicli. Tot după grupe funcţionale sînt sistematizate şi exerciţiile referitoare la sinteze (de alcooli, eteri, compuşi halogenaţi, alchene şi alchine, acizi carboxilici, aldehide şi cetone, amine etc.). În finalul părţii a II-a sînt trecute probleme de separări şi teste, precum şi probleme privitoare la deducerea structurii compuşilor.

Partea a III-a cuprinde probleme speciale de mecanisme şi structură: substituţii nucleofile, reacţii de adiţie de eliminare, de condensare, transpoziţii, substituţia aromatică etc. Într-un capitol aparte sînt grupate problemele referitoare la unii produşi naturali (hidraţi de carbon, aminoacizi, proteine, grăsimi, compuşi polifuncţionali naturali sau fiziologic activi).

Capitolul de literatură chimică introdus în lucrare este puţin uzual într-un manual de chimie organică, dar deosebit de util prin faptul că îl învaţă din timp pe student să se descurce în consultarea literaturii de specialitate.

Seriile de probleme şi exerciţii referitoare la operaţii de laborator reprezintă o reuşită completare a activităţii practice de laborator.

Ultimul capitol — cinetica chimică — este o încercare de a ghida studenţii să transforme date experimentale în rezultate interpretate.

Problemele de chimie organică, prin felul cum au fost concepute, reprezintă un material atractiv, care permite dezvoltarea modului de gîndire şi raţionare a chimistului organician. Foarte utile sînt sumarele indicaţii teoretice, unele rezultate de exerciţii şi probleme, precum şi recomandările de bibliografie. Trebuie subliniată şi reuşita prezentare grafică a lucrării.

Al. Dimian, R. Mihail*

Modele fizice şi matematice ale reacţiilor eterogene lichid-lichid

Scopul lucrării este de a prezenta elementele de bază necesare proiectării şi modelării matematice a reactoarelor în care au loc reacţii eterogene lichid — lichid (L — L). Deşi anumite aspecte ale acestor reacţii au format obiectul unor studii din literatură, lipsa unui punct de vedere unificator amplifică dificultatea analizei lor. Materialul reprezintă o încercare de tratare generală a sistemelor eterogene L — L cu reacţie, pe baza unor modele fizice ale procesului eterogen şi prezintă, totodată, ecuaţiile de dimensionare generale pentru tipurile de reactoare uzuale.

1. Tipuri de procese chimice în sisteme L—L

Procesul chimic în sistemele eterogene L — L reprezintă, în fond, o compunere a două fenomene: transferul de masă şi reacţia chimică propriu-zisă [1—3]. Aceste fenomene se pot desfăşura independent şi, în acest caz, unul sau altul controlează viteza procesului sau pot interfera, ceea ce duce întotdeauna la o intensificare a transferului de masă.

Plecînd de la natura *iniţială* a procesului eterogen; se pot dinstinge două categorii:

a) reacţii între două faze imiscibile, reactanţii aflîndu-se în faze diferite;

b) reacţii omogene însoţite de extracţie (reacţii extractive).

Dacă, în primul caz, prin natura reactanţilor reacţia este eterogenă, în cazul reacţiilor extractive [4], solventul se introduce deliberat, în scopul îmbunătăţirii conversiei şi a selectivităţii. Pentru ambele situaţii, ecuaţiile de dimensionare ale reactorului analizat necesită cunoaşterea vitezei procesului. Pe modelul fizic al reactorului trebuie astfel grefat modelul fizic al procesului eterogen şi, pe această bază, trebuie scris modelul matematic. Se va analiza procesul eterogen în cele două categorii, prima prezentînd o complexitate deosebită.

A. *Reacţii între două faze imiscibile*

a. Locul reactanţilor: în două faze imiscibile (de obicei, reactanţii formează soluţii ale celor două faze) sau parţial miscibile, în care caz cel puţin unul dintre reactanţi formează o singură fază.

b. Locul reacţiei:

1) într-una din faze, în masa acesteia;
2) în ambele faze, în masa acestora;
3) în stratul limită (sau filmul) de concentraţie.

c. Regimul procesului

Dificultatea rezolvării ecuaţiilor diferenţiale ale procesului chimic sau al aplicării soluţiilor analitice, cînd ele există, dar sînt complicate pentru a fi aplicate direct, este ocolită, dacă se caută soluţiile asimptotice. Acestea definesc aşanumitele „regimuri" ale transferului de masă în reacţia chimică şi, în principiu, se obţin efectuînd anumite presupuneri referitoare la mecanismul de transport, hidrodinamica procesului şi cinetica procesului. Astarita [2, 3] a tratat această problemă identificînd cinci „regimuri" de bază, pentru care a dat reguli simple de apreciere şi modalităţi de interpolare.

Parametrii pe baza cărora se apreciază „regimul" procesului sînt:

— timpul de difuziune, $t_D = \mathcal{D}/(k_m^0)^2$;

— timpul de reacţie, $t_R = (c - c_{ech})/v_R(c)$;

— adîncimea de penetrare, $\lambda = (c_S - c_\infty) \Big/ \left(-\frac{dc}{dx}\right)_{x\to 0}$.

Se disting, astfel, următoarele regimuri:

1) regim cinetic;
2) regim difuzional;
3) regimul reacţiei rapide cu viteză măsurabilă;
4) regimul reacţiei instantanee;
5) regimul reacţiei de suprafaţă.

Profilele de concentraţie, în principiu caracteristice fiecărui tip, sînt schiţate în figura 1.

Este important de relevat că, dacă în primele trei situaţii profilul de concentraţie al reactantului care se transferă nu este influenţat de prezenţa celuilalt reactant, sau altfel spus, concentraţia acestuia este suficient de mare pentru a fi considerată constantă în toată masa, inclusiv în stratul limită al fazei reactive, în ultimele două situaţii, viteza de reacţie este atît de mare, încît zona de reacţie se reduce la o suprafaţă; mărirea concentraţiei reactantului din faza reactivă nu are alt efect decît deplasarea reacţiei pe interfaţă şi micşorarea rezistenţei fazei lichide pînă la anulare.

Din punct de vedere cinetic, în primele două regimuri reacţia este considerată *lentă*, pe cînd în ultimele trei, *rapidă*.

În regim cinetic, viteza de reacţie este atît de scăzută ($t_R \gg t_D$), încît faza 2 devine, practic, saturată cu componentul care se transferă ($c \simeq c_S$). Viteza procesului este proporţională cu viteza reacţiei chimice şi fracţia de volum a fazei disperse este:

$$v_P = \Phi \cdot v_R(c_S) \qquad (1)$$

Se admite existenţa unui *regim difuzional*, atunci cînd viteza de reacţie este suficient de scăzută, astfel încît $t_R \gg t_D$, dar suficient de rapidă pentru a consuma în masa fazei reactive tot componentul care se transferă, concentraţia acestuia fiind menţinută la valoarea de echilibru. Viteza procesului se calculează pe baza transferului de masă fizic:

$$v_P = k_m^0 \cdot (c_S - c_{ech}) \qquad (2)$$

Atît pentru regimul cinetic, cît şi pentru cel difuzional, $k_m = k_m^0$, factorul de intensificare fiind deci 1.

Un proces decurge în *regim de reacţie rapidă cu viteză măsurabilă*, dacă $t_R \ll t_D$ şi dacă concentraţia în masa fazei reactive este ţinută la valoarea de echilibru. Lungimea de penetrare λ trebuie să fie mai mică decît grosimea stratului de

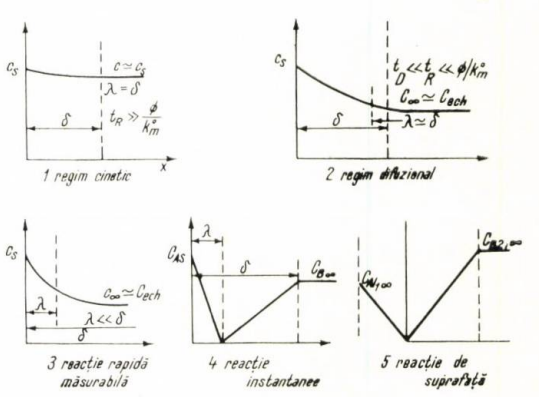


Fig. 1. Profilele de concentraţie ale regimurilor transferului de masă cu reacţie chimică.

* Institutul politehnic — Bucureşti.

concentrație în absența reacției. Aceasta deosebește regimul reacției rapide de cel difuzional, în care concentrația de echilibru se atinge la sfîrșitul grosimii stratului limită, δ, rolul reacției fiind acela de a menține un regim staționar al concentrației la valoarea de echilibru.

Pentru o reacție de ordinul n, viteza procesului are expresia [2].

$$v_P = \sqrt{\frac{2}{n+1} k_m \mathcal{D}} \; (c_s - c_{ech})^{\frac{n+1}{2}} \qquad (3)$$

Se observă că, în cazul regimului reacției rapide, hidrodinamica nu joacă nici un rol, lungimea de penetrare a reactantului fiind atît de mică, încît distribuția de viteze nu mai prezintă importanță.

Domeniul de tranziție între regimul difuzional și cel al reacției rapide se caracterizează prin intensificarea transferului de masă de la valoarea corespunzătoare fenomenului pur fizic, pînă la valoarea asimptotică dată de ecuația (3). Există soluții analitice și numerice pentru factorul de intensificare, bazate pe teoriile filmului, penetrării, reînnoirii, filmpenetrării, ca și studii mai laborioase care iau în considerare și hidrodinamica.

Aici se va releva următorul aspect foarte interesant: în toate cazurile, teoria clasică a filmului s-a dovedit a oferi o bună aproximație pentru calculul factorului de intensificare.

După Hatta, pentru o reacție de ordinul 1:

$$I = \frac{\alpha}{th\,(\alpha)} \qquad (4)$$

în care $I = k_m/k_m^0$ și $\alpha = \sqrt{k_1 D}/k_m^0$

În cazul *regimului reacției instantanee*, viteza procesului nu depinde de viteza reacției chimice, ci de raportul concentrației reactanților (pentru reactantul care se transferă, concentrația este cea de saturație) al coeficienților de difuziune și al coeficienților de transfer de masă:

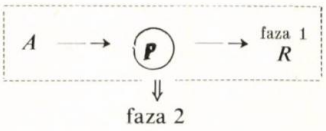
$$v_P = k_m^0 \cdot c_{As} \left[\left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{1-m} + \left(\frac{D_B}{D_A} \right)^m \frac{c_B}{(b/a)\, c_{AS}} \right] \qquad (5)$$

În situația reacției de suprafață, viteza procesului depinde numai de rezistența opusă în faza din care provine reactantul A.

B. *Reacții extractive*

Tipul generic de „reacții extractive" cuprinde procese în care reacția este pur omogenă, extracția avînd rolul de a deplasa sau de a limita posibilitatea desfășurării unor reacții secundare nedorite.

Spre exemplu, în reacția consecutivă care are loc în faza continuă:



faza 2

prin introducerea unui solvent pentru extragerea intermediarului P, selectivitatea față de acesta crește.

Faptul că reacția chimică și transferul de masă se influențează numai sub aspectul forțelor de acțiune ușurează mult analiza unui reactor. Pentru fiecare fază se va scrie ecuația de bilanț, în care termenul cinetic apare sau nu, reunite prin intermediul termenului care descrie transferul de masă interfazic.

Este important de semnalat că și reacțiile eterogene pot fi analoage reacțiilor extractive, atunci cînd reacția are viteza foarte mică, astfel încît cea mai mare parte a reactantului care se transferă trece prin stratul limită, fără să reacționeze. Dacă se apelează la teoria filmului, se poate găsi o relație cantitativă între factorul cinetic și cel de transfer. În cazul unei reacții monomoleculare, condiția este:

$$\sqrt{k_1 D}/k_m^0 < 0{,}2 \qquad (6)$$

În reacțiile L — L, $D \approx 10^{-9}$ m^2/s, Sc $\approx 10^3$, Re ia valori de la ordinul zecilor (vase cu agitare) pînă la ordinul sutelor (coloane cu pulverizare sau talere perforate). În consecință, coeficientul de transfer de masă are valori cuprinse între

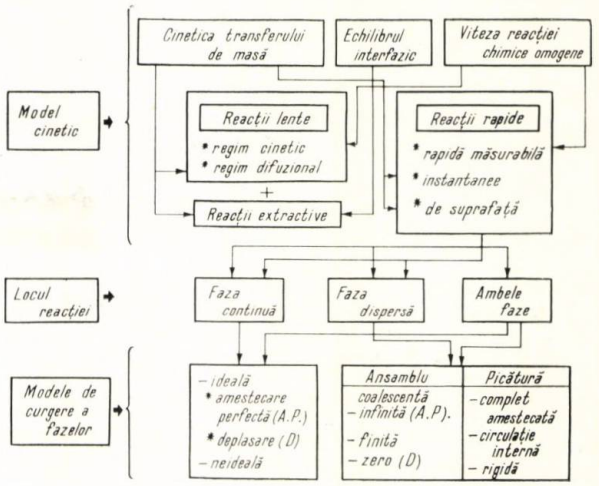


Fig. 2. Elementele modelelor reacțiilor L — L.

$2 \cdot 10^{-5}$ și $2 \cdot 10^{-4}$ (m/s), ceea ce duce la un interval pentru k_1 cuprins între $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ și 1,5 (s^{-1}), sub care reacția poate fi considerată lentă.

2. Elementele modelelor fizice ale reactoarelor L—L

Construirea unui model fizic al unui reactor L — L se face dispunînd de următoarele elemente:

a) tipul (regimul) procesului chimic, aspect analizat anterior;

b) precizarea locului reacției;

c) modelul de curgere macroscopic al ambelor faze din reactor, asociat unui anumit tip de reactor;

d) modelul de circulație în picătură, care este asociat cu un model de curgere macroscopic al fazei disperse.

Schița de combinare a acestor elemente este prezentată în figura 2.

Din cele arătate mai sus, rezultă importanța definirii locului reacției atît în scopul alegerii unei ecuații corecte a vitezei procesului, cît și pentru scrierea ecuațiilor modelului matematic. Reacțiile lente și reacțiile extractive sînt tratate împreună, deoarece, în ambele cazuri, locul de desfășurare al reacției îl reprezintă masa fazelor. Cînd reacția chimică este rapidă, are loc o intensificare a transferului de masă. Dacă faza reactivă este cea continuă, atunci reacția se produce în interiorul filmului de concentrație (în absența reacției chimice) sau pe interfață. Pentru faza dispersă conceptul de „strat limită" nu are sens utilizabil, dar și în această situație s-au stabilit factori de intensificare, apelînd fie la modelul picăturii rigide, fie la un model cu circulație internă.

Tipul constructiv al reactorului intervine în alcătuirea modelului fizic, prin intermediul modelelor de curgere ale celor două faze. Curgerea fazei continue poate fi ideală (amestecare perfectă sau deplasare totală) sau neideală, în care caz trebuie construit un model hidrodinamic adecvat. Pentru faza continuă amestecarea perfectă și deplasarea înseamnă coalescență și redispersie infinită, respectiv nulă. Considerarea unei viteze finite la coalescență-redispersie apare necesară numai în cazul reactorului R sau seriei —R—, cînd cinetica nu este monomoleculară, fie că este vorba de reacții simple sau complexe.

3. Ecuații ale modelării reacțiilor L—L

Pentru a prezenta ecuațiile într-o formă cît mai generală, ele nu vor fi condiționate de un anumit tip constructiv de reactor. Fiind vorba de modele foarte complexe, scrierea unor ecuații generale presupune, de la început, introducerea unor criterii de selecție și de simplificări. Primul criteriu de selecție adoptat aici îl constituie topologia reacției, ceea ce duce la considerarea separată a reacțiilor lente și extractive, respectiv a reacțiilor rapide. Al doilea criteriu se referă la curgerea fazelor în reactor. S-au luat în discuție numai modelele ideale, amestecarea perfectă (coalescență infinită) și depalsarea (coalescență zero). În modelele în care se introduce o viteză de coalescență finită, se consideră picătura complet amestecată. Cînd faza dispersă se găsește în regim de deplasare, se pot aplica cele trei modele ale picăturii (rigidă, cu circulație,

complet amestecată). Forme particulare ale ecuațiilor de mai jos și discuții asupra rezolvării lor se găsesc în seria consacrată acestui subiect de Trambouze și colaboratorii [4—7].

3.1. *Reacții lente sau extractive*

3.1.1. Faza continuă

a) amestecare perfectă:

$$\frac{d}{d\tau}[(1-\Phi)\cdot V_r\cdot c_{1,j}] = Q'_{v1}\cdot c'_{1,j} - Q_{v1}\cdot c_{1,j} - v_{R1,j}(1-\Phi)\cdot V_r - k\cdot\sigma\cdot\Phi\cdot V_r\cdot(c_{1,j}-H_j\cdot c_{2,j}) \quad (7)$$

b) deplasare ideală:

$$\frac{d}{dh}(Q_{v1}\cdot c_{1,j}) = v_{R1,j}\cdot A_t\cdot(1-\Phi) + K\cdot\sigma\cdot A_t\cdot(c_{1,j}-H_j\cdot c_{2,j}) \quad (8)$$

3.1.2. Faza dispersă

a) amestecare perfectă:

$$\frac{d}{d\tau}(\Phi\cdot V_r\cdot c_{2,j}) = Q'_{v_2}\cdot c'_{2,j} - Q_{v2}\cdot c_{2,j} - v_{R2,j}\cdot\Phi\cdot V_r + k^0_{m,1}\,\sigma\cdot\Phi\cdot(c_{1,j}-c_{1,j,s}) \quad (9)$$

b) deplasare:

$$\frac{d}{dh}(Q_{v_2}\cdot c_{2,j}) = -v_{R2,j}\cdot A_t\cdot\Phi + K\cdot\sigma\cdot\Phi\cdot V_r\cdot(c_{1,j}-H_j\cdot c_{2,j}) \quad (10)$$

Se remarcă faptul că, în ecuațiile (7—10) termenii cinetici, ai reacției chimice omogene și ai transferului de masă, apar independenți și expliciți. Importanța lor relativă determină viteza globală. Anumite ipoteze simplificatoare, care se pot justifica în circumstanțe concrete, pot duce la identificarea parametrilor cinetici. Spre exemplu, în cazul nitrării toluenului, introducerea ipotezei de cvasistaționaritate [8] pentru concentrația toluenului în faza acidă duce la o expresie a vitezei procesului în care intervine atît constanta cinetică, cît și cea de transfer de masă. Aceasta corelează bine datele experimentale, indicînd astfel un control competitiv, cinetic și difuzional al procesului chimic.

În ceea ce privește echilibrul interfazic, acesta a fost introdus sub forma constantei de echilibru H_j; orice altă formă se poate considera. Se observă, de asemenea, că, în ecuația (9), în termenul transferului de masă apare numai coeficientul parțial pentru faza continuă, deoarece, în ipoteza amestecării perfecte a fazei disperse, rezistența acestor faze este nulă.

Cunoașterea suprafeței specifice σ este esențială pentru abordarea acestor reacții. Ea este, în general, exprimată în funcție de diametrul d_{32}, pentru care se găsesc relații criteriale de calcul [1].

3.2. *Reacții rapide*

3.2.1. Reacția în stratul limită al fazei continue

a) amestecare perfectă:

— reactantul de referință în faza continuă:

$$\frac{d}{d\tau}[(1-\Phi)\cdot V_r\cdot c_{1,j}] = Q'_{v1}\cdot c'_{1,j} - Q_{v1}\cdot c_{1,j} - v_{P1,j}\cdot\Phi\cdot V_r\cdot\sigma \quad (11)$$

— reactantul de referință în faza dispersă:

$$\frac{d}{d\tau}(\Phi\cdot V_T\cdot c_{2,j}) = Q'_{v2}\cdot c'_{2,j} - Q_{v2,}\cdot c_{2,j} - v_{P1,j}\cdot\Phi\cdot V_r\cdot\sigma \quad (12)$$

b) deplasare:

— reactantul de referință în faza continuă:

$$\frac{d}{dh}(Q_{v1}\cdot c_{1,j}) = v_{P1,j}\cdot A_t\cdot\sigma \quad (13)$$

— reactantul de referință în fază dispersă:

$$\frac{d}{dh}(Q_{v2}\cdot c_{2,j}) = v_{P1,j}\cdot A_t\cdot\sigma \quad (14)$$

Se remarcă faptul că în ecuațiile (11—14) apare un singur termen cinetic, raportat numai la mărimea interfeței, și care reprezintă viteza procesului eterogen. Expresia de calcul a acestuia depinde de tipul de regim.

3.2.2. Reacția în faza dispersă

a) picătura rigidă:

$$\frac{\partial c_j}{\partial\tau} = D_j\left(\frac{d^2c_j}{dr^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{dc_j}{dr}\right) - v_{R,j} \quad (15)$$

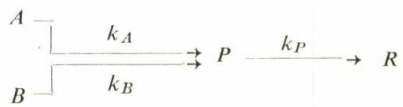
b) circulația internă:

$$\frac{\partial c_j}{\partial\tau} + \overline{v}\cdot\nabla c_j = D_j\cdot\nabla^2 c_j - v_{R,j} \quad (16)$$

Soluționarea ecuațiilor (15) și (16), cu condițiile la limită respective, duce la aflarea dependenței concentrației în picătură funcție de timp. Cazuri particulare au fost tratate în literatura de specialitate [9, 10]. Rezultatul poate fi introdus într-un model mai complex care să țină seama de funcția de distribuție a duratelor de staționare a picăturilor în reactor, precum și a distribuției de mărimi.

4. Aplicație: reacție complexă cu extracție în reactor discontinuu

Pentru ilustrarea valabilității ecuațiilor generale, se va trata, pe scurt, cazul modelării unei reacții chimice însoțite de extracție. Fie reacția:



A și B se găsesc inițial în faza 1, unde au loc reacții chimice omogene care duc cu viteze diferite, la formarea intermediarului P. Acesta se poate transforma, mai departe, printr-o reacție omogenă, în faza 1, rezultînd specia R. În vasul de reacție, se găsește un solvent care constituie faza 2, în care sînt extrase, cu valori de echilibru diferite, toate speciile prezente în faza 1. Astfel, solventul poate fi folosit pentru extragerea unui produs preferat. Aplicînd ecuațiile (7) și (9), rezultă următorul sistem de ecuații diferențiale liniare:

$$-\frac{dc_{A1}}{d\tau} = k_A\cdot c_{A1} + K\cdot\sigma\frac{\Phi}{1-\Phi}(c_{A1}-H_A\cdot c_{A2}) \quad (17)$$

$$\frac{dc_{A2}}{d\tau} = K\cdot\sigma(c_{A1}-H_A\cdot c_{A2}) \quad (18)$$

$$-\frac{dc_{B1}}{d\tau} = k_B\cdot c_{B1} + K\cdot\sigma\frac{\Phi}{1-\Phi}(c_{B1}-H_B\cdot c_{B2}) \quad (19)$$

$$\frac{dc_{B2}}{d\tau} = K\cdot\sigma(c_{B1}-H_B\cdot c_{B2}) \quad (20)$$

$$\frac{dc_{P1}}{d\tau} = k_A c_{A1} + k_B c_{B1} - k_P\cdot c_{P1} - K\sigma\frac{\Phi}{1-\Phi}\cdot(c_{P1}-H_P\cdot c_{P2}) \quad (21)$$

$$\frac{dc_{P2}}{d\tau} = K\cdot\sigma(c_{P1}-H_P\cdot c_{P2}) \quad (22)$$

$$\frac{dc_{R1}}{d\tau} = k_P\cdot c_{P1} - K\cdot\sigma\frac{\Phi}{1-\Phi}(c_{R1}-H_R\cdot c_{R2}) \quad (23)$$

$$\frac{dc_{R2}}{d\tau} = K\cdot\sigma(c_{R1}-H_R\cdot c_{R2}) \quad (24)$$

Sistemul de ecuații (17) — (24) a fost rezolvat numeric, utilizînd metoda Runge-Kutta-Gill, prin programare pe un calculator FELIX C-256. Atît procedura, cît și pasul de integrare folosit asigură o precizie ridicată a calculului. O variantă necesită un timp de calcul sub 2 min. Corectitudinea calculelor s-a verificat pornind de la observația că reacția

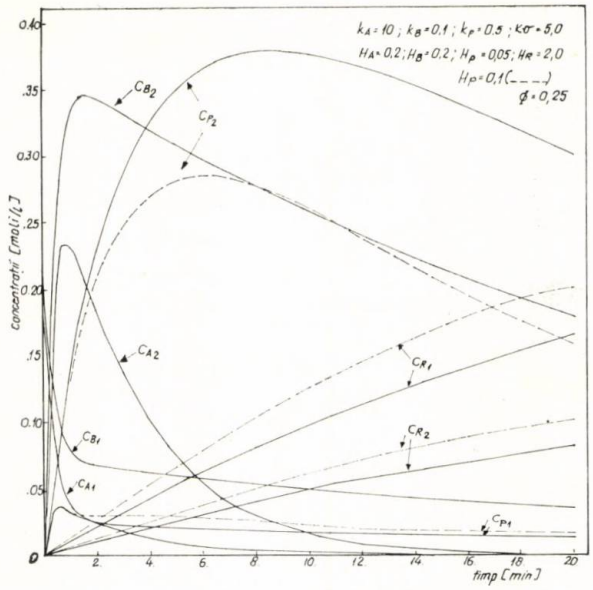


Fig. 3. Profile de concentraţie în cazul unei reacţii paralel — consecutive de ordinul 1 (varianta III).

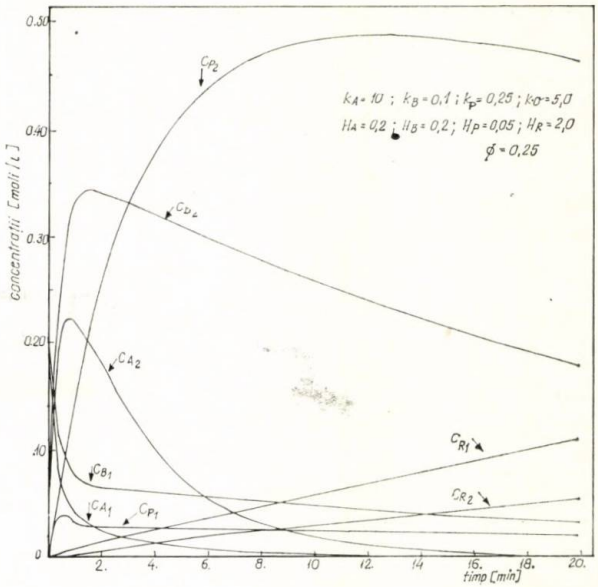


Fig. 4. Profile de concentraţie în cazul unei reacţii paralel — consecutive de ordinul 1 (variantele I, II).

este conservativă, adică numărul total de moli prezenţi în sistem, în orice moment, are o valoare constantă.

În figurile 3 şi 4 sînt trasate profile de concentraţie pentru reactanţii şi produşii din cele două faze, în cîteva variante de calcul. Valorile numerice utilizate s-au notat pe diagrame. În variantele prezentate aici, A reacţionează de zece ori mai repede faţă de B, iar P de două ori mai încet (variantele I, II), respectiv de patru ori mai încet faţă de A (varianta III). Transferul de masă are o intensitate mai ridicată, dar de acelaşi ordin de mărime cu reacţia chimică. În figura 3 sînt înfăţişate, comparativ, rezultatele obţinute în cazul utilizării unor solvenţi cu coeficienţi de repartiţie diferiţi pentru produsul P. Se remarcă următoarele aspecte:

— deşi constantele de viteză sînt diferite cu un ordin de mărime, la timpi mici, concentraţiile speciilor A şi B în faza 1, respectiv faza 2, sînt destul de apropiate, ceea ce indică un transfer de masă intens între cele două faze;

— după ce faza 2 se saturează în A şi B, transferul îşi schimbă sensul, faza dispersă alimentînd faza continuă în care are loc reacţia chimică;

— produsul P se formează, în principal, datorită consumului reactantului A din faza dispersă, concentraţiile lui A şi B în faza continuă tinzînd spre o stare de cvasistaţionaritate;

— datorită echilibrului favorabil, produsul P este extras preferenţial în faza 2, unde poate fi separat prin distilare;

— mărirea selectivităţii în produsul P se poate realiza mai eficace prin limitarea reacţiei chimice nedorite $P \rightarrow R$, decît prin căutarea unui solvent mai selectiv.

Exemplul studiat în această lucrare ilustrează numai posibilitatea şi utilitatea modelării reacţiilor lichid — lichid, pornind de la ecuaţiile generale date în lucrare. Aplicabilitatea acestor ecuaţii şi rezultatele modelării în situaţiile unor tipuri concrete de procese şi reactoare va fi arătată în lucrări ulterioare.

5. Concluzii

În lucrare se propune o clasificare a modelelor fizice pe baza topologiei reacţiei şi a hidrodinamicii celor două faze. Se prezintă ecuaţii generale, aplicabile modelării matematice a reactoarelor eterogene lichid — lichid. Ca exemplu de modelare, este tratat cazul unei reacţii extractive cu cinetică complexă, care se desfăşoară într-un reactor discontinuu.

Notaţii

a, b — coeficienţi stoechiometrici;
A_t — aria transversală a coloanei;
c — concentraţie;
c_{ech} — concentraţie la echilibru;
$\mathcal{D}$ — coeficient de difuziune moleculară;
h — înălţime reactor;
H — constantă de echilibru interfazic;
k_{tu}^0 — coeficient de transfer de masă fără reacţie chimică;
k_m — coeficient de transfer de masă cu reacţie chimică;
k_1 — constantă de viteză de ordinul 1;
K — coeficient global de transfer de masă.
I — factor de intensificare;
Q_v — debit volumetric;
t_D — timp de difuzie (parametru);
t_R — timp de reacţie (parametru);
v_R — viteză de reacţie;
v_P — viteza procesului chimic;
$\bar{v}$ — vectorul vitezei fluidului în picătură;
V_r — volum de reacţie;
δ — grosimea stratului limită;
λ — adîncimea de penetrare;
σ — suprafaţa specifică interfazică;
τ — timp de reacţie;
Φ — fracţia de volum a fazei disperse;
Re — criteriul Reynolds;
Sc — criteriul Schmidt;

Indici:

A, B, — componenţi chimici;
j — specia chimică „j" semnificativă cinetic;
s — saturaţie;
1 — valori în faza continuă;
2 — valori în faza dispersă;
∞ — valori în masa fluidului.

Bibliografie

1. Mihail R., Reactoare chimice, II, Litografia I.P.B. Bucureşti, 1971.
2. Astarita, G., Mass transfer with chemical reaction, Elsevier, Publ. Amsterdam, 1967.
3. Astarita, G., Ind. Eng. Chem., **58**, nr. 8, 1966, p. 18.
4. Piret, E. L, Penney, W., Trambouze, P., J. A. I. Ch. E. Journal, **6**, 1960, p. 394.
5. Trambouze, P. J, Piret, E. L., A. I. Ch. E. Journal, **6**, 1960. p. 574.
6. Trambouze, P. J., Trambouze, M. T. Piret, E. L.. A. I. Ch. E. Journal, **7**, 1961, p. 138.
7. Trambouze, P. J., Chem. Eng. Sci. **11**, 1961, p. 161.
8. Cox, P. R. Strachan, N. A., Chem. Eng. Sci, **27**, 1972, p. 457.
9. Santiago, M., Lupin, M. H. Genie chimique, **103**, nr. 13, 1970, p. 1 673.
10. Brunson, R., J., Wellek, R. M. A. I. Ch. E Journal, **17**, 1971, p. 1 123.

Mioara Filipescu-Teculescu*

Stabilitatea structurii omogene a stratului fluidizat

Cercetările experimentale au dovedit că se pot pune în evidență structuri omogene stabile, atît pentru straturile fluidizate cu lichide, cît și pentru straturile fluidizate cu gaze [1—3]. Structurile omogene se obțin pentru un interval de variație a vitezei agentului de fluidizare, situat în apropierea vitezei minime de fluidizare. În acest interval, creșterea vitezei agentului de fluidizare determină o expandare a stratului fluidizat, care trece printr-o succesiune de stări cu structură omogenă stabilă. Mărimea intervalului este influențată de natura și mărimea forțelor de interacțiune dintre particule și nu se pot obține criterii de stabilitate a structurii omogene, dacă aceste forțe sînt neglijate [1].

În mod obișnuit, în studiul dinamicii stratului fluidizat cu structură omogenă, mișcarea sistemului bifazic (fluid-particule) este descrisă cu ajutorul ecuațiilor de mișcare și al ecuațiilor de continuitate pentru cele două faze presupuse a fi continue. Variabilele acestor ecuații se obțin prin medierea variabilelor locale peste regiuni mari, în comparație cu dimensiunea particulelor, dar mici, în comparație cu întregul sistem [1—12].

Structura omogenă a stratului fluidizat se caracterizează printr-o distribuție uniformă a particulelor solide în curentul ascendent de fluid. Această uniformitate în distribuție implică valori constante pentru variabilele locale medii și, ca urmare, structura omogenă a stratului fluidizat corespunde unei soluții particulare a sistemului format de ecuațiile de mișcare și ecuațiile de continuitate.

În prezenta lucrare, pentru studiul stabilității structurii omogene a stratului fluidizat, se folosește analiza stabilității hidrodinamice la mici perturbații ale soluției particulare, corespunzătoare structurii omogene a stratului fluidizat [14], metodă folosită în cîteva lucrări anterioare celei de față [5—8, 15].

Sistemul de ecuații folosit pentru descrierea mișcării celor două faze ale stratului fluidizat se liniarizează prin introducerea micilor perturbații și neglijarea termenilor care conțin produse de cantități infinit mai mici (perturbații, derivate ale perturbațiilor). Pentru perturbații, se caută soluții sub formă de unde și se studiază variația amplitudinii, în raport cu timpul. Dacă amplitudinea descrește exponențial pentru orice lungime de undă, distribuția uniformă a particulelor solide în curentul ascendent de fluid este stabilă.

Avînd ca punct de plecare sistemul de ecuații propus de Anderson și Jackson [9], în prezenta lucrare se caută condițiile în care soluția particulară corespunzătoare structurii omogene este stabilă la mici perturbații, pentru orice lungime de undă. Rezultatele obținute sînt prezentate sub o formă generală, care permite analiza stabilității la mici perturbații a soluției particulare corespunzătoare structurii omogene și în cazul folosirii altor sisteme de ecuații. Reprezentarea grafică a concluziilor analizei stabilității la mici perturbații a dus la o diagramă care poate fi folosită la studierea stabilității structurilor presupuse omogene.

Ecuațiile dinamicii stratului fluidizat

Mișcarea sistemului bifazic, fluid-particule, este descrisă cu ajutorul ecuațiilor de mișcare și al ecuațiilor de continuitate, pentru cele două faze presupuse continue:

— energia de mișcare a fazei fluide:

$$\rho\varepsilon\left[\frac{\partial u_i}{\partial t}+u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right]=\varepsilon\frac{\partial\varepsilon_{ik}}{\partial x_k}-n\widetilde{f_i}+\varepsilon\rho g_i \qquad (1)$$

— ecuația de mișcare a fazei solide:

$$\rho_s(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial v_i}{\partial t}+v_k\frac{\partial v_i}{\partial x_k}\right]=(1-\varepsilon)\frac{\partial\varepsilon_{ik}}{\partial x_k}+n\widetilde{f_i}+(1-\varepsilon)\rho_s g_i+\frac{\partial\varepsilon^s_{ik}}{\partial x_k} \qquad (2)$$

— ecuația de continuitate a fazei fluide:

$$\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x_k}(\varepsilon u_k)=0 \qquad (3)$$

— ecuația de continuitate a fazei solide:

$$\frac{\partial}{\partial t}(1-\varepsilon)+\frac{\partial}{\partial x_k}\left[(1-\varepsilon)v_k\right]=0 \qquad (4)$$

Interacțiunea fluid-particule datorită variațiilor vitezei la scara particulei, este introdusă în ecuațiile de mișcare prin intermediul termenului $n\widetilde{f_i}$, pentru care Anderson și Jackson propun expresia:

$$n\widetilde{f_i}=\varepsilon\beta(\varepsilon)(u_i-v_i)+(1-\varepsilon)C(\varepsilon)\rho\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(u-v_i) \qquad (5)$$

Interacțiunea dintre particule este exprimată cu ajutorul tensorului efort unitar efectiv al fazei solide, ε^s_{ik}, presupunîndu-se pentru aceasta o formă analogă fluidului newtonian:

$$\varepsilon^s_{ik}=-p^s(\varepsilon)\,\delta_{ik}+\lambda^s(\varepsilon)\frac{\partial v_m}{\partial x_m}\delta_{ik}+\eta^s(\varepsilon)\left[\frac{\partial v_i}{\partial x_k}+\frac{\partial v_k}{\partial x_i}-\frac{2}{3}\delta_{ik}\frac{\partial v_m}{\partial x_m}\right] \qquad (6)$$

Pentru tensorul efort unitar efectiv al fazei fluide, expresia folosită este, de asemenea, analogă unui fluid newtonian:

$$\varepsilon_{ik}=-p\delta_{ik}+\lambda(\varepsilon)\frac{\partial u_m}{\partial x_m}\delta_{ik}+\eta(\varepsilon)\left[\frac{\partial u_i}{\partial x_k}+\frac{\partial u_k}{\partial x_i}-\frac{2}{3}\delta_{ik}\frac{\partial u_m}{\partial x_m}\right] \qquad (7)$$

La soluționarea problemelor de dinamică a stratului fluidizat, în locul ecuațiilor (1) și (2), se pot folosi orice alte două combinații liniare independente. Din punctul de vedere al analizei stabilității la mici perturbații a soluției particulare corespunzătoare structurii omogene a stratului fluidizat, s-a văzut că este convenabil să se folosească următoarele ecuații de mișcare:

$$\rho\left[\frac{\partial u_i}{\partial t}+u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right]=\frac{\partial\varepsilon_{ik}}{\partial x_k}-\frac{n\widetilde{f_i}}{\varepsilon}+\rho g_i \qquad (8)$$

$$\rho_s(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial v_i}{\partial t}+v_k\frac{\partial v_i}{\partial x_k}\right]-\rho(1-\varepsilon)\left[\frac{\partial u_i}{\partial t}+u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right]=\frac{n\widetilde{f_i}}{\varepsilon}+(1-\varepsilon)(\rho_s-\rho)g_i+\frac{\partial\varepsilon^s{}_{ik}}{\partial x_k} \qquad (9)$$

Structura omogenă a stratului fluidizat

Se definește prin valori constante ale variabilelor medii locale:

$$\varepsilon=\varepsilon_o$$
$$\boldsymbol{u}=\boldsymbol{u}_o=\boldsymbol{i}\,u_o$$

* Institutul politehnic-București.

$$\boldsymbol{v} = O \qquad (10)$$
$$p = p_o$$

Relaţiile dintre aceste valori se obţin din ecuaţiile (1) şi (2) sau (8) şi (9), ecuaţii care trebuie satisfăcute de soluţia particulară, corespunzătoare structurii omogene descrise de ecuaţiile (10).

Stabilitatea structurii omogene la mici perturbaţii

Pentru studiul stabilităţii structurii omogene, este suficient să se folosească ecuaţiile (3), (4) şi (9). Introducînd perturbaţiile de la structura omogenă ε_1, $\boldsymbol{u}_1$ şi $\boldsymbol{v}_1$ prin relaţiile:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0 + \varepsilon_1, \\ \boldsymbol{u} &= \boldsymbol{u}_0 + \boldsymbol{u}_1, \\ \boldsymbol{v} &= \boldsymbol{v}_1, \end{aligned} \qquad (11)$$

neglijînd cantităţile infinit mici şi eliminînd perturbaţiile u_1, şi v_1, se ajunge la o ecuaţie diferenţială pentru perturbaţia ε_1:

$$\left[1 + \frac{\rho}{\Delta\rho}\left(\frac{C_0}{\varepsilon_0^2} + \frac{1}{\varepsilon_0}\right)\right]\frac{\partial^2\varepsilon_1}{\partial t^2} + \left[\frac{1}{\varepsilon_0(1-\varepsilon_0)}\frac{\beta_0}{\Delta\rho} + 2\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^2}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho u_{s,0}}{\Delta\rho}\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial x} - \frac{\lambda_0^s + {}^4/_3\eta_0^s}{\Delta\rho}\frac{1}{1-\varepsilon_0}\nabla^2\right]\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial t} + \left[\left(-g + \frac{1}{\varepsilon_0^2}\frac{\beta_0 u_{s,0}}{\Delta\rho} + \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{\beta_0' u_{s,0}}{v\Delta\rho}\right)\frac{\partial}{\partial x} - \frac{p_0^{s\prime}}{v\Delta\rho}\nabla^2 + \frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^3}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho u_{s,0}^2}{\Delta\rho}\frac{\partial}{\partial x^2}\right]\varepsilon_1 = 0 \qquad (12)$$

Notaţiile β_0' şi $p_0^{s\prime}$ sînt folosite pentru a indica următoarele derivate:

$$\beta_0' = \left(\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}n}\right)_{n=n_0} = -v\left(\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}$$

$$p_0^{s\prime} = \left(\frac{\mathrm{d}p^s}{\mathrm{d}n}\right)_{n=n_0} = -v\left(\frac{\mathrm{d}p^s}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}$$

Se caută, pentru perturbaţia ε_1, soluţii de forma:

$$\varepsilon_1 = \psi(t)\exp(jkx) \qquad (13)$$

şi rezultă, pentru $\psi(t)$, ecuaţia:

$$\left[1 + \frac{\rho}{\Delta\rho}\left(\frac{C_0}{\varepsilon_0^2} + \frac{1}{\varepsilon_0}\right)\right]\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}t^2} + \left[\frac{1}{\varepsilon_0(1-\varepsilon_0)}\frac{\beta_0}{\Delta\rho} + j^2\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^2}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho u_{s,0}}{\Delta\rho}k + \frac{\lambda_0^s + {}^4/_3\eta_0^s}{\Delta\rho}\frac{1}{1-\varepsilon_0}k^2\right]\cdot\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} + \left[j\left(-g + \frac{1}{\varepsilon_0^2}\frac{\beta_0 u_{s,0}}{\Delta\rho} + \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{\beta_0' u_{s,0}}{v\Delta\rho}\right)k + \frac{p_0^{s\prime}}{v\Delta\rho}k^2 - \frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^3}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho u_{s,0}^2}{\Delta\rho}k^2\right]\psi = 0, \qquad (14)$$

care sub forma adimensională, se scrie:

$$\left[1 + \left(\frac{C_0}{\varepsilon_0^2} + \frac{1}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho}{\Delta\rho}\right]\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\Theta^2} + \left[\frac{1}{\varepsilon_0(1-\varepsilon_0)}\frac{\beta_0 u_{s,0}}{g\Delta\rho} + \frac{(\lambda_0^s + {}^4/_3\eta_0^s)g}{(1-\varepsilon_0)u_{s0}^3\Delta\rho}K^2 + j^2\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^2}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho}{\Delta\rho}K\right]\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}\Theta} + \left\{\left[\frac{p_0^{s\prime}}{v u_{s.0}^2\Delta\rho} - \frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^3}\left(1+\frac{C_0}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho}{\Delta\rho}\right]K^2 + j\left[\frac{1}{\varepsilon_0^2}\frac{\beta_0 u_{s.0}}{g\Delta\rho} + \frac{1}{\varepsilon_0}\frac{\beta_0' u_{s.0}}{v g\Delta\rho} - 1\right]K\right\}\psi = 0 \qquad (15)$$

cu

$$\theta = \frac{gt}{u_{s,0}} \qquad (16)$$

$$K = \frac{u_{s,0}^2}{g}k \qquad (17)$$

Ecuaţia (15) se poate scrie sub forma mai compactă:

$$\alpha\ddot{\psi} + (\beta_1 + j\beta_2)\dot{\psi} + (\gamma_1 + j\gamma_2)\psi = 0 \qquad (18)$$

Structura omogenă este stabilă la mici perturbaţii, dacă părţile reale ale ecuaţiei caracteristice sînt negative pentru orice număr de undă K.

Rădăcinile ecuaţiei caracteristice sînt de forma:

$$S_{1,2} = \frac{1}{2\alpha}\left\{-\beta_1 - j\beta_2 \pm \sqrt{(\beta_1 + j\beta_2)^2 - 4\alpha(\gamma_1 + j\gamma_2)}\right\}, \qquad (19)$$

cu părţile reale:

$$R_{1,2} = \frac{1}{2\alpha}\left\{-\beta_1 \pm \sqrt{\beta_1^2 - \beta_2^2 - 4\alpha\gamma_1 + \sqrt{(\beta_1^2 - \beta_2^2 - 4\alpha\gamma_1)^2 + (2\beta_1\beta_2 - 4\alpha\gamma_2)^2}}\right\} \qquad (20)$$

negative, dacă sînt îndeplinite condiţiile:

$$\beta_1 > 0 \qquad (21\ a)$$
$$\beta_1^2 + \beta_2^2 + 4\ \alpha\gamma_1, > 0 \qquad (21\ b)$$
$$\beta_1^2\gamma_1 + \beta_1\beta_2\gamma_2 - \alpha\gamma_2^2 > 0 \qquad (21\ c)$$

Cercetarea condiţiilor în care inegalităţile (21) sînt satisfăcute pentru orice valoare a numărului de undă adimensional, K, necesită scrierea acestora sub o formă în care numărul K să apară explicit. Scriind mărimile folosite în ecuaţia completă (18) sub forma:

$$\alpha = a_0 \qquad (22\ a)$$
$$\beta_1 = a_1 + a_2\ K^2 \qquad (22\ b)$$
$$\beta_2 = a_3\ K_2 \qquad (22\ c)$$
$$\gamma_1 = a_4\ K^2 \qquad (22\ d)$$
$$\gamma_2 = a_5\ K, \qquad (22\ e)$$

inegalităţile (21) devin:

$$a_1 + a_2\ K^2 > 0, \qquad (23\ a)$$
$$a_2^2 + K^4 + (2a_1 a_2 + a_3^2 + 4a_0 a_4)\ K^2 + a_1^2 > 0, \qquad (23\ b)$$
$$a_2^2 a_4\ K^4 + a_2(2a_1 a_4 + a_3 a_5)\ K^2 + a_1^2 a_4 + a_1 a_3 a_5 - a_0 a_5^2 > 0, \qquad (23\ c)$$

cu un grad de generalizare mai mic decît al inegalităţilor (21), dar suficient pentru a permite discutarea în cadrul aceleiaşi scheme a stabilităţii tuturor sistemelor de ecuaţii propuse în literatură pentru descrierea dinamicii stratului fluidizat.

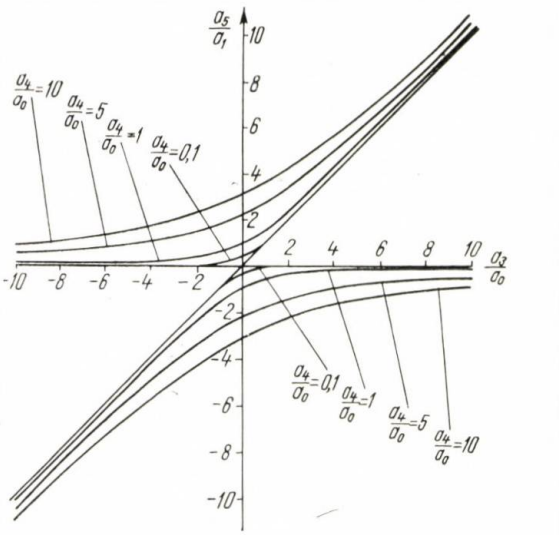


Fig. 1. Diagramă pentru studiul stabilității structurii omogene.

În cazul sistemului de ecuații propus de Anderson și Jackson, mărimile a, introduse prin relațiile (22), au expresiile:

$$a_o = 1 + \left(\frac{C_0}{\varepsilon_0} + \frac{1}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho}{\Delta\rho} \qquad (24\ a)$$

$$a_1 = \frac{1}{\varepsilon_0(1+\varepsilon_0)}\,\frac{\beta_0 u_{s,0}}{g\Delta\rho} \qquad (24\ b)$$

$$a_2 = (\lambda_0^s + 4/3\,\tau_0^s)\,g/(1-\varepsilon_0)\,u_{s\,0}^3\,\Delta\rho \qquad (24\ c)$$

$$a_3 = 2\,\frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^2}\left(1 + \frac{C_0}{\varepsilon_1}\right)\frac{\rho}{\Delta\rho} \qquad (24\ d)$$

$$a_4 = \frac{p'^s_o}{\nu u_{s,o}^2\,\Delta\rho} - \frac{1-\varepsilon_0}{\varepsilon_0^3}\left(1 + \frac{C_o}{\varepsilon_0}\right)\frac{\rho}{\Delta\rho} \qquad (24\ e)$$

$$a_5 = \frac{1}{\varepsilon_0^2}\,\frac{\beta_0 u_{s,o}}{g\,\Delta\rho} + \frac{1}{\varepsilon_0}\,\frac{\beta'_0 u_{s,o}}{\nu g\,\Delta\rho} - 1 \qquad (24\ f)$$

Ținînd seama că mărimile a_0, a_1, și a_2 sînt pozitive, inegalitățile (23) sînt satisfăcute pentru următoarele condiții:

$$a_4 > 0 \qquad (25\ a)$$

$$a_1^2 a_4 + a_1 a_3 a_5 - a_0 a_5^2 > 0 \qquad (25\ b)$$

Analizînd structura mărimii a_4, se remarcă importanța deosebită a presiunii fazei solide în studiul stabilității structurii omogene a stratului fluidizat. Deși există lucrări în care sînt prezentate, pe baza datelor experimentale, unele informații în legătură cu relațiile dintre presiunea fazei solide și alte mărimi caracteristice stratului fluidizat [15, 16], este dificil să se evalueze cu precizie mărimea a_4. Într-o primă etapă, se poate folosi, însă, evaluarea lui Anderson pentru $|dp^s/d\varepsilon|_{\varepsilon_0}$ ca o mărime comparabilă cu:

$$\rho u_{s,o}^2\,\frac{(1-\varepsilon_0)}{\varepsilon_0^3}\left(1 + \frac{C_0}{\varepsilon_o}\right)$$

În această situație, mărimea a_4 poate avea valoarea zero' valoare care face posibilă existența, din punct de vedere teoretic, a structurii omogene stabile a stratului fluidizat.

Admițînd că este îndeplinită condiția (25 *a*), inegalitatea (25 *b*) este satisfăcută pentru toate valorile raportului a_5/a_1 situate în intervalul dintre rădăcinile ecuației:

$$\left(\frac{a_5}{a_1}\right)^2 - \left(\frac{a_3}{a_0}\right)\left(\frac{a_5}{a_1}\right) - \frac{a_4}{a_0} = 0 \qquad (26)$$

În figura 1 sînt reprezentate rădăcinile ecuației, în funcție de a_3/a_1, cu a_4/a_0 ca parametru. Dacă punctul reprezentativ al unei structuri, presupusă omogenă (a_3/a_0, a_5/a_1), se găsește între curbele rădăcinilor ecuației (26), structura omogenă este stabilă la mici perturbații. Analizînd structura raportului a_3/a_0, se observă că este de așteptat că se obține mai ușor structuri omogene stabile la sistemele bifazice cu valori mari ale raportului $\rho/\Delta\rho$, ceea ce este în concordanță cu rezultatele experimentale.

Notații

$a_o, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ — cantități definite de ecuațiile (24);
C — coeficientul masei virtuale;
ε_{ik} — tensorul efort unitar efectiv pentru faza fluidă, definit de ecuația (7);
ε^s_{ik} — tensorul efort unitar efectiv pentru faza solidă, definit de ecuația (7);
$\widetilde{f_i}$ — valoarea medie locală a forței de interacțiune fluid-particule exercitată asupra unei particule ca rezultat al variațiilor vitezei la scara particulei, definită de ecuația (5);
g_i — vectorul accelerația gravitațională;
g — mărimea accelerației gravitaționale;
j^2 — -1;
k — număr de undă;
K — număr de undă adimensional definit de ecuația (17);
n — valoarea medie locală a numărului de particule pe unitatea de volum;
p — valoarea medie locală a presiunii fluidului;
p^s — valoarea medie locală a presiunii fazei solide;
$s_{1,2}$ — rădăcinile ecuației caracteristice;
$\boldsymbol{u}$, u_k — viteza medie locală a fazei fluide;
$\boldsymbol{u}_1$ — perturbația vitezei medii locale;
$\boldsymbol{v}$, v_k — viteza medie locală a fazei solide;
$\boldsymbol{v}_1$ — perturbația vitezei medii locale;
x_k — vector de poziție;
x — coordonata corespunzătoare direcției verticale;
α — cantitate definită de ecuația (22 *a*);
β — coeficient de rezistență;
β_1, β_2 — cantități definite de ecuațiile (22 *b*), (22 *c*);
γ_1, γ_2 — cantități definite de ecuațiile (22 *d*) și (22 *e*);
ε — valoarea medie locală a fracției de goluri;
ε_1 — perturbația valorii medii locale a fracției de goluri;
η — viscozitatea de forfecare a fazei fluide;
η^s — viscozitatea de forfecare a fazei solide;
λ — viscozitatea de volum a fazei fluide;
λ^s — viscozitatea de volum a fazei solide;
ρ — densitatea fluidului;
ρ_s — densitatea solidului;
Φ_i — valoarea medie locală a forței de interacțiune, dintre particule.

Indicele zero se referă la starea de fluidizare omogenă.

Bibliografie

1. Rietema, K., Proceedings of the International Symposium on Fluidization, A.A.H. Drinkenburg, Ed. Netherlands University Press, Amsterdam, 1957, p. 154.
2. Rowe, P. N., Chem. Engng. Sci., **24**, 1969, p. 415
3. Rowe, P. N., Chem. Engng. Sci., **26**, 1971, p. 1293.
4. Van Deemter, J. J., van der Laan, E. T., Appl. Sci. Res. A **10**, 1961, p. 102.
5. Jackson, R., Trans. Inst. Chem. Engrs., **32**, 1964, p. 35.
6. Pigford, R. L., Baron, T., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, 1965, p. 81.
7. Murray, J. D., J. Fluid Mech., **21**, 1965, p. 465.
8. Ruckenstein, E., Chem. Engng Sci., **21**, 1966, p. 113.
9. Anderson, T. B., Jackson, R., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **6**, 1967, p. 527.
10. Van Deemter, J. J., Proceedings of the International Symposium on Fluidization, A.A.H. Drinkenburg, Ed. Netherlands University Press, Amsterdam, 1957, p. 91.
11. Ruckenstein, E., Tzeculescu, M., Proceedings of the International Symposium on Fluidization A.A.H. Drinkenburg, Ed. Netherlands University Press, Amsterdam, 1967, p. 180.
12. Ruckenstein, E., Tzeculescu—Filipescu, M., Chem. Engng. Sci., **23**, 1968, p. 1121.
13. Cherepanov, G. P., Ind. Eng. Chem. Fundamentals **11**, 1972, p. 9.
14. Lin, C. C., The Theory of Hydrodynamic Stability, Cambridge University Press, 1955.
15. Anderson, T. B, Jackson, R., Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **7**, 1968, p. 12.
16. Meissner. H. P., Kusik, L. L, Can. J. of chem. Engng, **48**, 1970, p. 349.

L. Badea*

Unele aspecte privind simularea bilanțurilor de materiale ale sistemelor chimice

Într-o lucrare anterioară [1, 2] a fost prezentat un model matematic pentru optimizarea bilanțurilor de materiale ale sistemelor chimice.

S-a considerat că sistemul chimic este format din stadii (subsisteme, elemente), iar stadiul reprezintă o fază de transformare (reacție chimică) și de separare a produselor rezultate.

În practica modelării bilanțurilor de materiale apar situații cînd unele variante de simulare duc la incompatibilități ale sistemului de ecuații care reprezintă restricțiile modelului matematic.

Din această cauză, în aceste situații, nu este posibilă o analiză completă a comportării sistemului chimic la variații ale alimentării stadiilor acestuia.

Pentru elaborarea unui model matematic care să permită obținerea unei soluții (pozitive sau negative) într-un domeniu larg de variante de simulare a bilanțului de materiale, se consideră că stadiul sistemului chimic este format din substadii specifice fiecărui component care alimentează stadiul respectiv.

În figura 1 este prezentată o schemă simplificată a sistemului chimic.

Un stadiu oarecare j al sistemului poate fi alimentat cu materii prime proaspete ($f_{i(0j)}$), produse rezultate de la un alt stadiu oarecare j' ($b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)}$) și produse recirculate ($g_{i(jj)}$).

Din stadiu pot rezulta produse finite ($\Sigma p_{i,i'(j)}$), produse intermediare care alimentează un alt stadiu oarecare j' ($b_{i(jj')}\, g_{i(jj')}$), produse recirculate și produse care sînt folosite la procese secundare necuprinse în schemă ($g_{i(j0)}$, $(1-b_{i(jj')})\, g_{i(jj')}$).

Fiecare produs care alimentează stadiul j sau rezultă ca produs intermediar din acesta poate fi constituit din mai mulți componenți i,i fiind un component oarecare și fiecare produs finit poate fi constituit din mai mulți componenți i și i', i' fiind un component oarecare rezultat prin transformarea componentului i.

Procedînd într-un mod similar cu modul descris în lucrarea menționată anterior [1, 2] și ținînd seama de împărțirea stadiului în substadii, pot fi scrise pentru stadiul oarecare j următoarele ecuații ale bilanțului de materiale:

$$\Sigma g_{i(j)} = g_{A(j)} + g_{B(j)} + \ldots + g_{W(j)} \tag{1.l}$$

$$g_{i(j)} = f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)} + g_{i(jj)} \tag{1.s}$$

$$g_{i(jj)} = b_{i(j)}\, r_{i(j)}\, \Sigma g_{i(j)} - (1 - a_{i(j)})\,(f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)} g_{i(j'j)}) \tag{1.t}$$

$$g_{i(j0)} = (1 - b_{i(j)})\, r_{i(j)}\, \Sigma g_{i(j)} \tag{1.u}$$

$$g_{i(j'j)} = b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)} + (1 - b_{i(j'j)})\, g_{i(j'j)} = c_{i(j'j)}\, \Sigma g_{i(j')} \tag{1.v}$$

$$\Sigma p_{i,i'(j)} = \Sigma p_{i(j)} + \Sigma p_{i'(j)} = \Sigma (1 - a_{i(j)})\,(f_{i(0j)} + \Sigma b_{i(j'j)}\, g_{i(j'j)}) + \Sigma c_{i'(j)}\, \Sigma g_{i(j)} = \Sigma g_{i(j)} - \Sigma g_{i(jj)} - \Sigma g_{i(j0)} - \Sigma b_{i(jj')}\, g_{i(jj')} - \Sigma (1 - b_{i(jj')})\, g_{i(jj')} \tag{1.z}$$

$$h_{i(j)}\, \Sigma g_{i(j)} = g_{i(j)} \tag{1.w}$$

$g_{i(j)}$ este suma debitelor de component i care alimentează stadiul j (capacitatea substadiului $i(j)$);

$f_{i(0j)}$ — debitul de component i — materie primă proaspătă — care alimentează stadiul j;

$g_{i(j'j)}$, $g_{i(jj')}$ — suma debitelor de component i rezultat din stadiul j', respectiv — j, care alimentează stadiul j, respectiv — j', și — folosit la un proces secundar;

$g_{i(j0)}$ — debitul de component i rezultat din stadiul j care este posibil să fie recirculat, dar care este folosit la un proces secundar;

$p_{i(j)}$ — debitul de component i rezultat din stadiul j, care este conținut în produsul finit;

$p_{i'(j)}$ — debitul de component i' rezultat din stadiul j, care constituie produsul finit pur;

$\Sigma p_{i,i'(j)}$ — suma debitelor de component i și i', care constituie produsul finit;

$b_{i(j'j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i rezultat din stadiul j', care alimentează stadiul j și suma cantităților de: component i care rezultă din stadiul j' și alimentează stadiul j și — utilizat la un proces secundar;

$b_{i(j)}$ — raportul dintre suma cantităților de: component i rezultat din stadiul j, care este recirculat la același stadiu și — netransformat, care rămîne în produsul finit și suma cantităților de component i recirculat, — rămas în produsul finit și utilizat la un proces secundar;

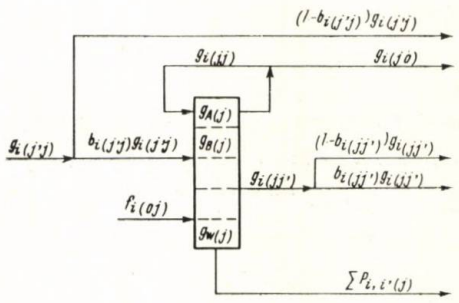


Fig. 1. Schema simplificată a sistemului chimic.

* Ministerul Industriei Chimice. Direcția tehnică.

$r_{i(j)}=c_{i(jj)}$—raportul dintre suma cantităţilor de: component i recirculat, —rămas în produsul finit şi — utilizat la un proces secundar (provenit din reciclu) şi suma cantităţilor de componenţi i care alimentează stadiul j;

$c_{i(j'j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i rezultat din stadiul j', care alimentează stadiul j şi suma cantităţilor de componenţi i care alimentează stadiul j';

$c_{i'(j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i' rezultat din stadiul j şi suma cantităţilor de componenţi i care alimentează stadiul j;

$h_{i(j)}$ — raportul dintre cantitatea de component i care alimentează stadiul j şi suma cantităţilor de componenţi i care alimentează acelaşi stadiu:

$i = A,\ B,\ C, \ldots, W$;

$i' = A',\ B',\ C', \ldots, W'$;

$j,\ j' = 1,\ 2,3, \ldots, m$.

Pentru maximizarea posibilităţilor de simulare a bilanţului de materiale, se consideră că stadiul j poate fi alimentat cu un număr de mărimi $f_{i(0j)}$ egal cu numărul substadiilor la care $g_{i(j)} \neq g_{i(jj)}$.

Exemplu:

Se consideră un stadiu oarecare j al unui sistem chimic (fig. 2), care este alimentat cu produse intermediare rezultate de la stadiile j', j'' şi j''', constituite din componenţii A, E şi W.

Din stadiu, rezultă un produs intermediar care alimentează stadiul j'' şi este constituit din componenţii E, H şi W şi un produs finit constituit, în principal, din componentul H.

Stadiul are un reciclu de componenţi netransformaţi A, E, H şi W.

Se cere să se calculeze bilanţul de materiale al stadiului j în următoarele variante:

1) stadiul este alimentat numai cu produse intermediare (varianta de bază);

2) stadiul este alimentat cu produse intermediare rezultate de la stadiile j' şi j''' şi poate fi alimentat şi cu materii prime proaspete constituite din componenţii E şi W;

3) stadiul este alimentat cu produse intermediare rezultate de la stadiile j' şi j''' şi poate fi alimentat şi cu materii prime constituite din componenţii A şi W.

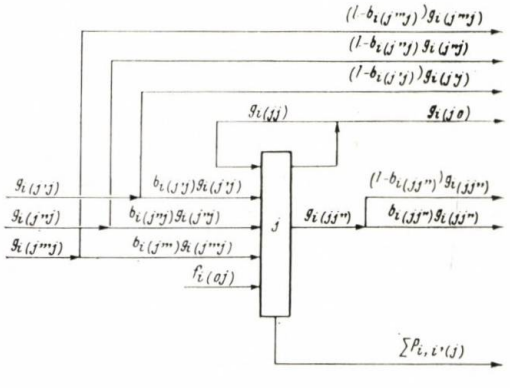


Fig. 2. Schema sistemului chimic corespunzător exemplului.

Datele iniţiale:

$$b_{W(j'j)}\ g_{W(j'j)} = 985{,}3$$
$$b_{E(j''j)}\ g_{E(j''j)} = 10000$$
$$b_{W(j''j)}\ g_{W(j''j)} = 100{,}3$$
$$b_{A(j'''j)}\ g_{A(j'''j)} = 192{,}2$$
$$b_{E(j'''j)}\ g_{E(j'''j)} = 12{,}4$$
$$b_{W(j'''j)}\ g_{W(j'''j)} = 9729{,}5$$
$$r_{A(j)} = 0{,}00361939$$
$$r_{E(j)} = 0{,}00183787$$
$$r_{H(j)} = 0{,}00206956$$
$$r_{W(j)} = 0{,}33435507$$
$$c_{E(jj'')} = 0{,}31441713$$
$$c_{H(jj'')} = 0{,}00197250$$
$$c_{W(jj'')} = 0{,}00338770$$
$$c_{i'(j)} = 0{,}33834078$$
$$h_{A(j)} = 0{,}00963709$$
$$h_{E(j)} = 0{,}31532197$$
$$h_{H(j)} = 0{,}00206956$$
$$h_{W(j)} = 0{,}67297138$$
$$b_{i(j)},\ b_{i(jj'')} = 1$$

Calculul bilanţului de materiale:

Notînd: $b_{E(jj'')}\ g_{E(jj'')} = x_1$, $(1 - b_{E(jj'')})\ g_{E(jj'')} = x_2$, $b_{H(jj'')}\ g_{H(jj'')} = x_3$, $(1 - b_{H(jj'')})\ g_{H(jj'')} = x_4$, $b_{W(jj'')}\ g_{W(jj'')} = x_5$, $(1 - b_{W(jj'')})\ g_{W(jj'')} = x_6$, $g_{A(jj)} = x_7$, $g_{E(jj)} = x_8$, $g_{H(jj)} = x_9$, $g_{W(jj)} = x_{10}$, $\Sigma p_{i,i'(j)} = x_{11}$, $g_{A(j)} = x_{12}$, $g_{E(j)} = x_{13}$, $g_{H(j)} = x_{14}$, $g_{W(j)} = x_{15}$, $\Sigma g_{i(j)} = x_{16}$, $f_{A(0j)} = x_{17}$, $f_{E(0j)} = x_{18}$, $f_{W(0j)} = x_{19}$, $b_{W(j'j)}\ g_{W(j'j)} = x_{20}$, $b_{E(j''j)}\ g_{E(j''j)} = x_{21}$, $b_{W(j''j)}\ g_{W(j''j)} = x_{22}$, $b_{A(j'''j)}\ g_{A(j'''j)} = x_{23}$, $b_{E(j'''j)}\ g_{E(j'''j)} = x_{24}$, $b_{W(j'''j)}\ g_{W(j'''j)} = x_{25}$ şi înlocuind în ecuaţiile (1.1) — (1.w) mărimile exprimate în funcţie de variabilele x_1, $x_2, \ldots, x_{25}$, se obţine următorul sistem de ecuaţii:

$$x_{16} = x_{12} + x_{13} + x_{14} + x_{15} \quad (1)$$
$$x_{12} = x_{23} + x_7 + x_{17} \quad (2)$$
$$x_{13} = x_{21} + x_{24} + x_8 + x_{18} \quad (3)$$
$$x_{14} = x_9 \quad (4)$$
$$x_{15} = x_{20} + x_{22} + x_{25} + x_{10} + x_{19} \quad (5)$$
$$x_7 = 0{,}00361939 x_{16} \quad (6)$$
$$x_8 = 0{,}00183787 x_{16} \quad (7)$$
$$x_9 = 0{,}00206956 x_{16} \quad (8)$$
$$x_{10} = 0{,}33435507 x_{16} \quad (9)$$
$$x_1 + x_2 = 0{,}31441713 x_{16} \quad (10)$$
$$x_3 + x_4 = 0{,}0019725 x_{16} \quad (11)$$
$$x_5 + x_6 = 0{,}0033877 x_{16} \quad (12)$$
$$x_{11} = x_{16} - x_1 - x_3 - x_5 - x_7 - x_8 - x_9 - x_{10} - x_2 - x_4 - x_6 \quad (13)$$
$$0{,}00963709 x_{16} = x_{12} \quad (14)$$
$$0{,}31532197 x_{16} = x_{13} \quad (15)$$

Tabela 1

BILANȚUL DE MATERIALE AL STADIULUI j (fig. 2)

	Varianta 1		Varianta 2		Varianta 3	
	intrare	ieșire	intrare	ieșire	intrare	ieșire
$f_{A\,(oj)} = x_{17}$	0	—	0	—	—191,96	—
$f_{E\,(oj)} = x_{18}$	0	—	10000	—	0	—
$f_{W\,(oj)} = x_{19}$	0	—	100,3	—	—10701,41	—
$b_{W\,(j'j)}\, g_{W(j'j)} = x_{20}$	985,3	—	985,3	—	985,3	—
$b_{E\,(j''j)}\, g_{E\,(j''j)} = x_{21}$	10000	—	0	—	0	—
$b_{W\,(j''\,j)}\, g_{W\,(j''\,j)} = x_{22}$	100,3	—	0	—	0	—
$b_{A\,(j'''\,j)}\, g_{A\,(j'''\,j)} = x_{23}$	192,2	—	192,2	—	192,2	—
$b_{E\,(j'''\,j)}\, g_{E\,(j'''\,j)} = x_{24}$	12,4	—	12,4	—	12,4	—
$b_{W\,(j'''\,j)}\, g_{W\,(j'''\,j)} = x_{25}$	9729,5	—	9729,5	—	9729,5	—
$g_{A\,(jj)} = x_7$	115,6	115,6	115,6	115,6	0,14	0,14
$g_{E\,(jj)} = x_8$	58,7	58,7	58,7	58,7	0,07	0,07
$g_{H\,(jj)} = x_9$	66,1	66,1	66,1	66,1	0,08	0,08
$g_{W\,(jj)} = x_{10}$	10679	10679	10679	10679	13,23	13,23
$b_{E\,(jj'')}\, g_{E\,(jj'')} = x_1$	—	10042,2	—	10042,2	—	12,44
$(1 - b_{E\,(jj'')})\, g_{E\,(jj'')} = x_2$	—	0	—	0	—	0
$b_{H\,(jj'')}\, g_{H\,(jj'')} = x_3$	—	63	—	63	—	0,08
$(1 - b_{H\,(jj'')})\, g_{H\,(jj'')} = x_4$	—	0	—	0	—	0
$b_{W\,(jj'')}\, g_{W\,(jj'')} = x_5$	—	108,2	—	108,2	—	0,13
$(1 - b_{W\,(jj'')})\, g_{W\,(jj'')} = x_6$	—	0	—	0,	—	0
$\Sigma p_{i,\,i'\,(j)} = x_{11}$	—	10806,3	—	10806,3	—	13,38
$\Sigma g_{i\,(j)} = x_{16}$	31939,1	31939,1	31939,1	31939,1	39,56	39,56

Din datele problemei rezultă:

$$x_2 = 0 \qquad (16)$$

$$x_4 = 0 \qquad (17)$$

$$x_6 = 0 \qquad (18)$$

$$x_{20} = 985{,}3 \qquad (19)$$

$$x_{23} = 192{,}2 \qquad (20)$$

$$x_{24} = 12{,}4 \qquad (21)$$

$$x_{25} = 9729{,}5 \qquad (22)$$

Ecuațiile (1)—(22) sînt valabile pentru toate variantele de simulare.

Sistemul de ecuații se completează, funcție de varianta de simulare dată, cu următoarele ecuații:

Varianta 1:

$$x_{21} = 10000 \qquad (23)1$$

$$x_{22} = 100{,}3 \qquad (24)1$$

$$x_{17} + x_{18} + x_{19} = 0 \qquad (25)1$$

Varianta 2:

$$x_{21} = 0 \qquad (23)2$$

$$x_{22} = 0 \qquad (24)2$$

$$x_{17} = 0 \qquad (25)2$$

Varianta 3:

$$x_{21} = 0 \qquad (23)3$$

$$x_{22} = 0 \qquad (24)3$$

$$x_{18} = 0 \qquad (25)3$$

Prin rezolvarea sistemului de ecuații (1)—(25) au fost obținute rezultatele indicate în tabela 1.

Din tabela 1 rezultă:

— în varianta 2 debitul de produs finit este identic cu cel din varianta 1, dar stadiul trebuie alimentat cu materii prime proaspete constituite din componenții E și W;

— în varianta 3 debitul de produs finit este foarte mic și este necesară scoaterea din sistem a unor debite de componenți A și W.

Bibliografie

1. B a d e a, L. Rev. Chim., **25**, nr. 3, 1974, p. 207.
2. B a d e a, L. Rev. Chim., **25**, nr. 4, 1974, p. 291.

◇ ◇ ◇

A. Mănciulescu*

Absorbţia simultană cu reacţie chimică a două gaze

Deducerea unei ecuaţii criteriale pentru coeficientul absorbţiei chimice a bioxidului de carbon în prezenţa amoniacului

O problemă interesantă din punct de vedere teoretic, experimental şi industrial a absorbţiei chimice este absorbţia simultană a două gaze chimic active, care se dizolvă simultan într-un lichid, difuzează şi reacţionează rapid în apropierea interfeţei.

În aceste cazuri, viteza de absorbţie a fiecărei substanţe este afectată de viteza celeilalte, datorită faptului că distribuţia de concentraţie a unei substanţe în apropierea interfeţei este influenţată de reacţia ei cu cealaltă substanţă.

Deşi există cîteva exemple importante de aplicare industrială a absorbţiei simultane, cu reacţie chimică, a două gaze, absorbţia simultană a două gaze chimic active nu a fost decît recent analizată [1, 2], fără să se realizeze o elucidare completă a mecanismelor intime, specifice proceselor. Această situaţie se explică prin complexitatea fenomenelor, pentru care este dificil să se stabilească modele matematice capabile să le descrie cu precizie.

Tema abordată, din care, în această lucrare se prezintă o parte a rezultatelor obţinute, a fost studiul teoretic şi experimental al procesului de absorbţie simultană a bioxidului de carbon şi a amoniacului în apă, proces aplicat în fabricaţii industriale importante, printre care ureea, soda, melamina.

Cercetările experimentale au fost efectuate într-o instalaţie de absorbţie bazată pe trei circuite de gaz, bioxidul de carbon şi amoniacul fiind componenţii solubili şi azotul fiind diluantul inert; absorbantul utilizat a fost apa distilată.

Ca aparat de absorbţie, s-a ales o coloană cu pereţi udaţi, prezentînd avantajul unei suprafeţe interfaciale definite şi unei dinamici care poate fi supusă unui calcul riguros.

Au fost analizate următoarele procese distincte: absorbţia fizică a bioxidului de carbon în apă; absorbţia fizică a amoniacului în apă; absorbţia simultană, cu reacţie chimică, a amoniacului şi bioxidului de carbon, în apă.

Principiul metodei

Rezultatele cercetării experimentale arătînd clar că mecanismul absorbţiei bioxidului de carbon în prezenţa amoniacului este o asociaţie de difuziune în faza lichidă şi de reacţie chimică, cu reacţie chimică ca factor de control al procesului, s-a încercat o corelare a datelor experimentale pe baza ecuaţiei lui Van Krevelen şi Hoftijzer [3, 4, 5, 6], pentru a se obţine o relaţie cu un caracter mai generalizat, uşor utilizabilă în proiectare.

Ecuaţia lui Van Krevelen şi Hoftijzer descrie, în principiu, un proces de difuziune al unui component solubil în lichid, însoţit de o reacţie ireversibilă de ordinul pseudo-întîi, care să nu fie instantanee (cu viteză infinită de reacţie), respectiv viteza de absorbţie a procesului să nu fie controlată numai de difuziunea în faza lichidă, ci şi de reacţia chimică; rezultă deci, că relaţia lui Van Krevelen şi Hoftijzer apare adecvată procesului de absorbţie a bioxidului de carbon în prezenţa amoniacului, proces care decurge cu viteză finită de reacţie [7].

Forma generală a ecuaţiei lui Van Krevelen este [6, 8, 9, 10].

$$\mathrm{Sh} = a_1 \mathrm{Re}_L^{a_2} \mathrm{Sc}^{1/3}\,\mathrm{Ha} \qquad (1)$$

în care grupurile nedimensionale — adaptate coloanei cu pereţi udaţi — sînt:

— numărul lui Sherwood,

$$\mathrm{Sh} = \frac{\overline{k_{LA}}}{D_{LA}} \left(\frac{\nu_L^2}{g} \right)^{1/3}, \qquad (2)$$

— numărul lui Reynolds,

$$\mathrm{Re}_L = \frac{4W}{\eta_L}, \qquad (3)$$

— numărul lui Schmidt,

$$\mathrm{Sc} = \frac{\nu_L}{D_{LA}}, \qquad (4)$$

— numărul lui Hatta,

$$\mathrm{Ha} = \frac{X}{th\, X} \qquad (5)$$

cu:

$$X = \left(\frac{\nu_L^2}{g} \right)^{1/3} \left(\frac{k_c}{D_{LA}} \right)^{1/2} \qquad (6)$$

în care:

k_{LA} este coeficientul mediu al absorbţiei chimice în faza lichidă pentru bioxid de carbon, LT^{-1};
D_{LA} — coeficientul de difuziune în faza lichidă a bioxidului de carbon, L^2T^{-1};
ν_L — viscozitatea cinematică a lichidului, L^2T^{-1};
W — debitul de masă de lichid, raportat la perimetrul umezit, $ML^{-1}T^{-1}$;
η_L — viscozitatea dinamică a lichidului, $ML^{-1}T^{-1}$;
k_c — constanta de viteză a reacţiei de ordinul pseudo-întîi, T^{-1}.

Pentru condiţiile unei absorbţii chimice, în care un singur reactant din faza gazoasă reacţionează cu un reactant din faza lichidă, în cazul cînd ordinul reacţiei chimice diferă de ordinul întîi, Van Krevelen [8] şi Morris şi Watkins [6] au calculat constanta de viteză de ordinul pseudo-întîi, pe baza unui produs între constanta vitezei de reacţie şi o putere adecvată a concentraţiei reactantului nereacţionat (rezidual) din faza lichidă.

În lucrarea de faţă, în cazul absorbţiei simultane a bioxidului de carbon şi a amoniacului în apă, s-a calculat constanta reacţiei de ordinul pseudo-întîi ca un produs între constanta vitezei reacţiei de ordinul al doilea a reacţiei chimice dintre bioxid de carbon şi amoniac şi concentraţia interfacială medie a amoniacului B_i (parametru demonstrat de datele experimentale, că influenţează în mod esenţial absorbţia bioxidului de carbon (7).

În toate încercările experimentale efectuate, raportul stoichiometric al concentraţiilor interfaciale a fost mai mic decît unitatea, respectiv:

$$m = \frac{\nu A_i}{B_i} < 1, \qquad (7)$$

* IPROCHIM — Bucureşti

în care:

ν este coeficient stoichiometric egal cu numărul de moli de component B (amoniac) care reacționează cu un mol de component A (bioxid de carbon); $\nu = 2$ (7);
A_i — concentrația interfacială a bioxidului de carbon, mL^{-3};
B_i — concentrația interfacială a amoniacului, mL^{-3}

Aceasta se explică prin solubilitatea mult mai mare în apă a amoniacului decît a bioxidului de carbon, ceea ce determină ca valoarea concentrației interfaciale a amoniacului B_i să fie mai mare decît cea a concentrației interfaciale a bioxidului de carbon A_i.

Ca rezultat, micșorarea concentrației amoniacului prin reacția chimică este neînsemnată; efectul de difuziune în lichid fiind de mică importanță atîta timp cît se referă la amoniac, concentrația amoniacului în stratul de lichid, în care bioxidul de carbon este, de asemenea, prezent pentru reacție, poate fi considerată că este egală cu concentrația interfacială.

Concentrația interfacială a amoniacului B_i poate fi astfel comparată, în sensul unei concentrații reziduale cu concentrația reactantului nereacționat din faza lichidă, mărime utilizată de Van Krevelen și Hoftijzer [8] și Morris și Watkins [6] pentru calculul constantei de viteză de ordinul pseudo-întîi.

De menționat este faptul că Roper, Hatch și Pigford [1], în analiza teoretică pe care o fac, privind absorbția simultană a două gaze, care difuzează în faza lichidă, după care reacționează între ele conform unei reacții de ordinul al doilea, definesc constanta de ordinul pseudo-întîi ca produsul kB_i dintre constanta vitezei de reacție de ordinul al doilea și concentrația interfacială a componentului celui mai solubil.

În concluzie, se propune următoarea relație de calcul pentru constanta de viteză a reacției de ordinul pseudo-întîi:

$$k_c = kB_i \tag{8}$$

în care:

k_c este constanta de viteză a reacției de ordinul pseudo-întîi, T^{-1};
k — constanta reacției de ordinul al doilea, $m^{-1}L^3T^{-1}$;
B_i — concentrația interfacială medie a amoniacului, mL^{-3}.

Problema cea mai dificilă de rezolvat la corelarea datelor experimentale este determinarea concentrației interfaciale a amoniacului B_i.

Contrar celor presupuse de teoria penetrației, concentrația interfacială a amoniacului B_i nu poate fi constantă de-a lungul întregii lungimi a coloanei, datorită rezistenței mari dată de faza gazoasă la difuziunea amoniacului (solubilității ridicate a amoniacului în apă).

Principalul efect al difuziunii asupra concentrației amoniacului intervine în faza gazoasă, determinînd o dependență de timp a concentrației interfaciale a amoniacului B_i, neluată în considerație de teoria elementară a penetrației.

Pentru a aplica teoria penetrației, s-a dedus o valoare medie a concentrației interfaciale a amoniacului B_i, pe baza ipotezei unei rezistențe constante a fazei gazoase; valoarea medie, astfel obținută, a fost utilizată în locul valorii perfect constante, prevăzute de teoria penetrației. Această metodă de calcul poate aproxima rezultatul corect, datorită duratei scurte de difuziune, caracteristice coloanei experimentale.

În continuare, se expune schema preconizată pentru determinarea concentrației medii a amoniacului.

S-a dedus o relație pentru coeficientul de transfer de masă în fază lichidă, prin corelarea datelor experimentale pentru absorbția bioxidului de carbon în apă, pe baza teoriei penetrației [9, 10], introducînd o corecție la factorul numeric al ecuației teoretice în funcție de rezultatele experimentale obținute pe coloana folosită, cu pereți udați [7]:

$$\overline{k^0_{LA}} = 1{,}044 \sqrt{\frac{D_{LA}\, G_L^{2/3}\, g^{1/3}}{h\, d^{2/3}\, \nu_L^{1/3}}} \tag{9}$$

în care:

$\overline{k^0_{LA}}$ este coeficientul mediu de absorbție fizică a bioxidului de carbon, LT^{-1};
D_{LA} — coeficientul de difuziune a bioxidului de carbon în fază lichidă, L^2T^{-1};
G_L — debitul volumic de lichid, L^3T^{-1};
g — accelerația gravitației, LT^{-2};
h — înălțimea peretelui udat al coloanei de absorbție, L;
d — diametrul coloanei, L;
ν_L — viscozitatea cinematică a lichidului, L^2T^{-1}.

Expresia coeficientului mediu de absorbție în faza gazoasă s-a dedus prin corelarea datelor experimentale, pentru absorbția amoniacului în apă, pe baza grupurilor nedimensionale Stanton și Péclet [11, 12]:

$$\overline{k_{gB}} = \frac{0{,}816 \left(\dfrac{D_{gB} \cdot h}{G_g}\right)^{0{,}0128}}{\pi \cdot d \cdot h \cdot R \cdot T} \cdot \frac{P}{P_M} \cdot G_g \tag{10}$$

în care:

$\overline{k_{gB}}$ este coeficientul mediu de transfer de masă pentru amoniac în faza gazoasă, $mM^{-1}L^{-1}T$;
D_{gB} — coeficientul de difuziune a amoniacului în faza gazoasă, L^2T^{-1};
G_g — debitul volumic de gaz, L^3T^{-1};
R — constanta universală a gazelor, $m^{-1}ML^2T^{-2}\Theta^{-1}$;
T — temperatura absolută, Θ;
P — presiunea totală, $ML^{-1}T^{-2}$;
P_M — presiunea medie a gazului inert, $ML^{-1}T^{-2}$.

Presiunea parțială interfacială a amoniacului a fost determinată pe baza presupunerii că forța totală de acțiune se repartizează, în mod proporțional, între cele două rezistențe, din faza gazoasă și din faza lichidă, conform cu:

$$\overline{k_{gB}}\, \Pi d\, h\, (P_{B1} - P_{Bi}) = 1{,}044\, \Pi d\, h\, B_i \sqrt{\frac{D_{LB}\, G_L^{2/3}\, g^{1/3}}{h\, d^{2/3}\, \nu_L^{1/3}}} \tag{11}$$

în care:

P_{B1} este presiunea parțială inițială a amoniacului, $ML^{-1}\,T^{-2}$;
P_{B_1} — presiunea parțială interfacială medie a amoniacului, $ML^{-1}T^{-2}$;
D_{BL} — coeficientul de difuziune a amoniacului în faza lichidă, L^2T^{-1}.

Considerînd aplicabilă legea lui Henry,

$$P_{Bi} = H_B\, B_i \tag{12}$$

în care:

H_B este constanta lui Henry pentru amoniac, $m^{-1}ML^2T^{-2}$, rezultă:

$$P_{Bi} = \frac{P_{B1}}{1 + \dfrac{1{,}044}{H_B\, \overline{k_{gB}}} \sqrt{\dfrac{D_{LB}\, G_L^{2/3}\, g^{1/3}}{h\, d^{2/3}\, \nu_L^{1/3}}}} \tag{13}$$

Concentrația interfacială a amoniacului B_i se deduce din relația 13 și din legea lui Henry, (relația 12).

Presiunea parțială interfacială a bioxidului de carbon P_{Ai} a fost dedusă prin scăderea presiunii de saturație a vaporilor de apă la temperatura de lucru din presiunea totală și, presupunînd că presiunea remanentă a fost împărțită între bioxid de carbon și azot, proporțional cu fracțiile molare din faza gazoasă, conform cu:

$$P_{N_2 + CO_2} = P - (P_{Bi} + P_{H_2O}) \tag{14}$$

$$P_{Ai} = P_{N_2 + CO_2}\, n_{CO_2} \tag{15}$$

$$A_i = \frac{P_{Ai}}{H_A} \tag{16}$$

în care:

$P_{N_2+CO_2}$ este suma presiunilor parțiale ale azotului și bioxidului de carbon, $ML^{-1}T^{-2}$;
P_{H_2O} — presiunea parțială a vaporilor de apă, $ML^{-1}T^{-2}$;
P_{Ai} — presiunea interfacială medie a bioxidului de carbon, $ML^{-1}T^{-2}$;

nCO_2 — fracția molară a bioxidului de carbon în amestecul gazos $CO_2 + N_2$, nedimensional;

H_A — constanta lui Henry pentru bioxidul de carbon, $m^{-1}ML^2T^{-2}$;

A_i — concentrația interfacială medie a bioxidului de carbon, mL^{-3}.

Pentru fiecare experiență efectuată, raportul coeficienților medii de absorbție cu reacție chimică și absorbție fizică pentru bioxid de carbon a fost calculat cu relația:

$$Q_{Ae} = \frac{\overline{k_{LA}}}{\overline{k^0_{LA}}} = \frac{\overline{N_A}}{\overline{N^0_A}} \tag{17}$$

în care:

Q_{Ae} este raport experimental de coeficienți de absorbție cu reacție chimică și absorbție fizică pentru bioxidul de carbon, nedimensional;

$\overline{N_A}$ — debit mediu de absorbție chimică a bioxidului de carbon, mT^{-1};

$\overline{N^0_A}$ — debit mediu de absorbție fizică a bioxidului de carbon, mT^{-1}.

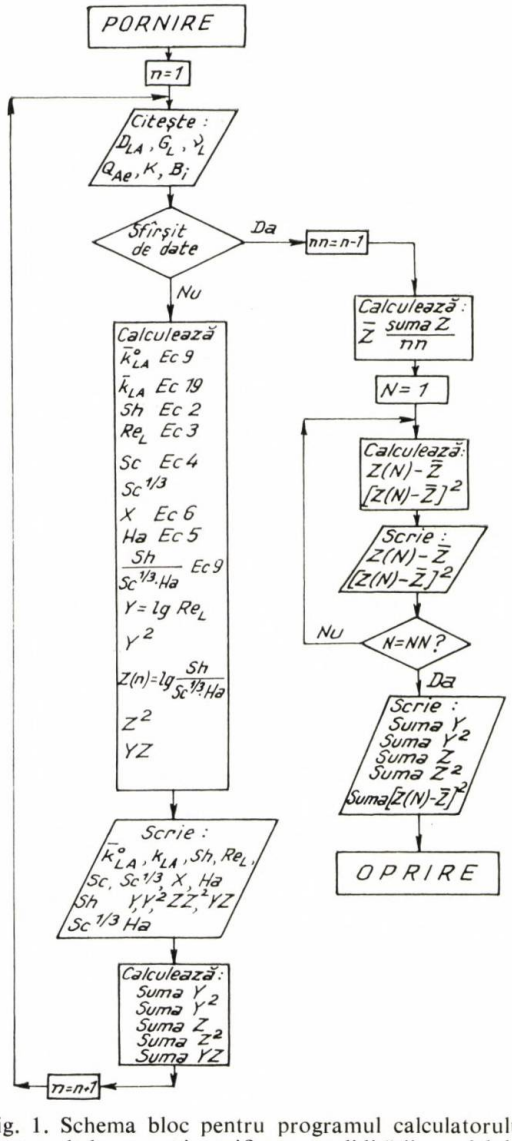


Fig. 1. Schema bloc pentru programul calculatorului pentru deducerea și verificarea validității modelului matematic pentru absorbția simultană cu reacție chimică a amoniacului și bioxidului de carbon în apă.

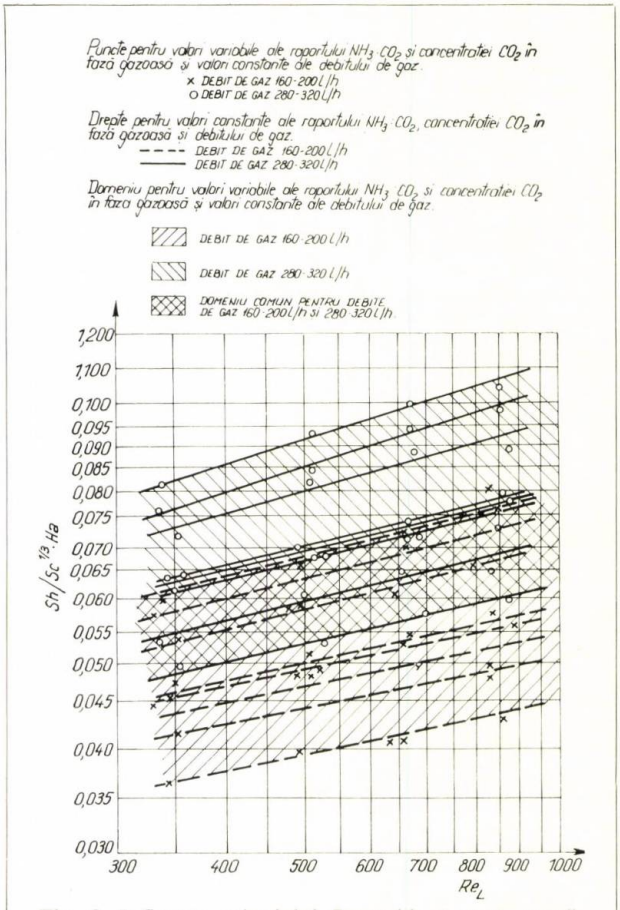


Fig. 2. Influența criteriului Reynolds asupra numărului nedimensional $\frac{Sh}{Sc^{1/3}\cdot Ha}$

Debitul mediu de absorbție chimică a bioxidului de carbon a fost calculat pe baza datelor experimentale [7].

Debitul mediu de absorbție fizică a bioxidului de carbon $\overline{N^0_A}$ se deduce din relația 9, aplicată aceloraşi condiții în care a fost dedus debitul absorbției chimice $\overline{N_A}$:

$$\overline{N^0_A} = 1{,}044\ \pi d h A_i \sqrt{\frac{D_{LA} G_L^{2/3} g^{1/3}}{h d^{2/3} \nu^{1/3}}}. \tag{18}$$

Raportul experimental al coeficienților de transfer de masă pentru bioxid de carbon poate fi astfel exprimat în forma:

$$Q_{Ae} = \frac{\overline{N_A}}{1{,}044\ \Pi d h A_i \sqrt{\frac{D_{LA} G_L^{2/3} g^{1/3}}{h d^{2/3} \nu_L^{1/3}}}}. \tag{19}$$

Calculele numerice și analiza rezultatelor obținute

Pentru determinarea constantelor a_1 și a_2, relația 1 a fost adusă la forma:

$$\frac{Sh}{Sc^{1/3}\,Ha} = a_1\, Re_L^{a_2}. \tag{20}$$

Criteriile nedimensionale Sh, Sc, Ha și Re_L au fost calculate pe baza datelor celor 64 de experimente [7], cu un calculator numeric tip Siemens 4004, utilizîndu-se codul Fortran IV.

Programul de calcul s-a bazat pe 6 date pentru fiecare din cele 64 experimente (ipoteze de calcul) și 10 relații de calcul (fig. 1).

Programul elaborat a fost dezvoltat și pentru determinarea constantelor a_1 și a_2 prin metoda celor mai mici pătrate, ca și

pentru aplicarea unei analize de variație pentru verificarea validității modelului matematic dedus, numărul total al rezultatelor programului fiind 24.

Constantele a_1 și a_2 au fost deduse în trei variante de calcul:
— pentru cele 64 de experimente;
— pentru domeniul ridicat de debit de gaz (280—320 l/h), căruia îi corespund 32 de experimente;
— pentru domeniul scăzut de debit de gaz (160—200 l/h), căruia îi corespund 32 de experimente.

În figura 1 este prezentată schema-bloc (organigrama) pentru determinarea și verificarea validității modelului matematic, dedus pe baza ecuației lui Van Krevelen și Hoftijzer, conform schemei de calcul expuse.

În diagrama din figura 2, s-a reprezentat numărul nedimensional $\frac{Sh}{Sc^{1/3}Ha}$, în funcție de criteriul Reynolds, pentru toate cele 64 de experimente.

Din analiza diagramei, rezultă că expresia $\frac{Sh}{Sc^{1/3}Ha}$ crește cu numărul lui Reynolds la concentrație constantă a amoniacului în faza gazoasă, raport constant $NH_3 : CO_2$ în faza gazoasă și debit constant de gaz, punctele corespunzătoare situîndu-se pe o linie dreaptă.

Pentru diferitele combinații de valori constante ale concentrației amoniacului în faza gazoasă, ale raportului $NH_3 : CO_2$ și debitului de gaz, punctele se situează aproximativ pe drepte distincte pentru valori variabile ale numărului Reynolds.

La valori constante ale criteriului Reynolds, numărul $\frac{Sh}{Sc^{1/3}Ha}$ crește cu debitul de gaz și cu raportul $NH_3 : CO_2$.

Pentru valori constante ale debitului de gaz, ale raportului $NH_3 : CO_2$ și criteriului Reynolds, expresia $\frac{Sh}{Sc^{1/3}Ha}$ scade cu creșterea concentrației amoniacului; aceasta se explică prin creșterea numărului Hatta cu concentrația amoniacului.

Din analiza rezultatelor, se poate conchide că numărul lui Sherwood crește cu raportul $NH_3 : CO_2$ din faza gazoasă, ceea ce confirmă aportul important al reacției chimice în promovarea absorbției bioxidului de carbon în prezența amoniacului.

Prin aplicarea metodei celor mai mici pătrate, se obțin următoarele valori ale constantelor a_1 și a_2:
64 experimente — debit de gaz 160—320 l/h;
$a_1 = 0{,}0142$; $a_2 = 0{,}2324$;
32 experimente — debit de gaz 280—320 l/h;
$a_1 = 0{,}0115$; $a_2 = 0{,}2898$;
32 experimente — debit de gaz 160—200 l/h;
$a_1 = 0{,}0150$; $a_2 = 0{,}2005$.

Pe baza rezultatelor de mai sus, corelarea datelor experimentale pe baza ecuației modificate a lui Van Krevelen și Hoftijzer poate fi prezentată sub forma:

$$Sh = (0{,}0115 \div 0{,}0150)\, Re^{0{,}20-0{,}29}\, Sc^{1/3}\, Ha. \qquad (21)$$

Valoarea constantei a_1, dedusă astfel, se încadrează în domeniul de valori găsit de Van Krevelen și Hoftijzer pentru absorbția bioxidului de carbon în soluții apoase de hidroxid de sodiu, carbonat de sodiu și hidroxid de amoniu, pe care ei îl definesc ca fiind cuprins între 0,009 și 0,045 [5].

Pentru evaluarea validității modelului se aplică o analiză de variație [7, 13]. Se alege modelul corespunzător celor 64 de experimente, care reprezintă media rezultatelor experimentale și unul din modelele pentru cele două debite distincte de gaz.

Analiza de variație pentru modelul bazat pe 64 experimente:

Tabela 1

Sursa	Suma pătratelor	Grad de libertate	Pătrat mediu	Test F
Regresie	0,0719	$\varnothing_1 = 1$	0,0719	6,63
Rest	0,6725	$\varnothing_2 = 62$	0,01384	Semnificativ pentru punctele de probabilitate 0,10 și 0,05
Total	0,7444	63	—	

Numărul gradelor de libertate pentru regresie este 1, deoarece singura variabilă este Re_L. Numărul total al gradelor de libertate este $n - 1$, respectiv 63, numărul total de observații n fiind 64.

Pentru domeniul corespunzător gradelor de libertate $\varnothing_1 = 1$ și $\varnothing_2 = 62$, din tabelul D [14], rezultă:

EXTRAS DIN TABELUL D [14]

Punct de probabilitate	$\varnothing_2$	Test F pentru $\varnothing_1 = 1$
0,10	60	2,79
0,05		4,00
0,01		7,08

EXTRAS DIN TABELUL D [14]

Punct de probabilitate	$\varnothing_2$	Test F pentru $\varnothing_1 = 1$
0,10	120	2,75
0,05		3,92
0,01		6,85

Valoarea calculată a testului F (6,63) depășește valorile postulate ale testului F pentru punctele de probabilitate de eroare de 0,10 și 0,05 și se apropie de punctul de probabilitate de eroare de 0,01 (7,08). Se menționează că interpolarea făcută pentru $\varnothing_2 = 62$ nu modifică valorile testului F pentru $\varnothing_2 = 60$ decît la zecimala a treia.

Analiza de variație pentru modelul bazat pe 32 experimente: (debit de gaz 280—320 l/h)

Tabela 2

Sursa	Suma pătratelor	Grad de libertate	Pătrat mediu	Test F
Regresie	0,043510	$\varnothing_1 = 1$	0,043510	7,14
Rest	0,18278	$\varnothing_2 = 30$	0,00609	Semnificativ pentru punctele de probabilitate 0,10 și 0,05
Total	0,22629	31	—	

Numărul gradelor de libertate pentru regresie este 1, deoarece singura variabilă este Re_L. Numărul total al gradelor de libertate este $n - 1$, respectiv 31, numărul total de observații n fiind 32.

Pentru gradele de libertate $\varnothing_1 = 1$, și $\varnothing_2 = 30$, din tabelul D [14], rezultă:

EXTRAS DIN TABELUL D [14]

Punct de probabilitate	$\varnothing$ 2	Test F pentru $\varnothing$ 1 = 1
0,10	30	2,88
0,05		4,17
0,01		7,56

Valoarea calculată a testului F (7,14) depășește valorile postulate ale testului F pentru punctele de probabilitate de eroare de 0,10 și 0,05 și se apropie de punctul de probabilitate de eroare de 0,01 (7,56).

Rezultă că, pentru cele două modele analizate, se exclude ipoteza diferențelor de variație care se pot atribui erorilor

experimentale pentru un punct de probabilitate de eroare, cuprins între 0,05 şi 0,01; validitatea modelelor matematice se confirmă, deci, cu un coeficient de încredere cuprins între 0,95 şi 0,99.

Analiza de variaţie arată că modelele obţinute sînt adecvate fenomenului descris; relaţia 21 poate constitui o bază de calcul pentru proiectare, avînd avantajul că este direct utilizabilă la determinarea coeficientului de absorbţie chimică a bioxidului de carbon în prezenţa amoniacului.

Notaţii

m, mol; M, masă; T, timp; θ, temperatură.

— a, a_1, a_2 etc. — constante numerice, nedimensionale;
— A — componentul A (bioxid de carbon);
— A — concentraţia componentului A în lichid, mL^{-3};
— A_i — concentraţia la interfaţă a componentului A în lichid, mL^{-3};
— B — componentul B (amoniac);
— B — concentraţia componentului B în lichid, mL^{-3};
— B_1 — concentraţia iniţială a componentului B în lichid, mL^{-3};
— B_i — concentraţia la interfaţă a componentului B în lichid, mL^{-3};
— d — diametrul, L;
— D — difuzivitatea, L^2T^{-1};
— D_g — difuzivitatea în faza gazoasă, L^2T^{-1};
— D_L — difuzivitatea în faza lichidă, L^2T^{-1};
— $D_{LA'}$, D_{LB}, — difuzivităţile componenţilor A, B în faza lichidă, L^2T^{-1};
— G — debit volumetric, L^3T^{-1};
— G_g — debit volumetric de gaz, L^3T^{-1};
— G_L — debit volumetric de lichid, L^3T^{-1};
— h — lungimea peretelui udat, L;
— H — constanta lui Henry, $m^{-1}ML^2T^{-2}$;
— H_A, H_B — constanta lui Henry pentru componenţii A, B, $m^{-1}ML^2T^{2-}$;
— k — constantă de viteză de ordinul al doilea pentru reacţia în fază lichidă între componenţii A şi B, $L^3T^{-1}m^{-1}$;
— k_c — constantă de viteză de ordinul pseudo-întîi pentru reacţie în fază lichidă, T^{-1};
— $\overline{k^0_{gB}}$ — coeficient mediu de absorbţie fizică în faza gazoasă pentru componentul B, $mM^{-1}L^{-1}T$;
— $\overline{k_{gB}}$ — coeficient mediu de absorbţie chimică în faza gazoasă pentru componentul B, $mM^{-1}L^{-1}T$;
— k^0_L — coeficient instantaneu de absorbţie fizică, LT^{-1};
— $\overline{k^0_L}$ — coeficient mediu de absorbţie fizică, LT^{-1};
— k_L — coeficient instantaneu de absorbţie chimică, LT^{-1};
— $\overline{k_L}$ — coeficient mediu de absorbţie chimică, LT^{-1};
— m — raport stoichiometric pentru concentraţiile la interfaţă ale reactanţilor, număr nedimensional;
— n — fracţie molară, nedimensională;
— N^0 — debitul instantaneu de absorbţie fizică, mT^{-1};
— $\overline{N^0}$ — debitul mediu de absorbţie fizică, mT^{-1};
— N — debitul instantaneu de absorbţie chimică, mT^{-1};
— $\overline{N}$ — debitul mediu de absorbţie chimică, mT^{-1};
— P — presiunea totală, $ML^{-1}T^{-1}$;
— P_M — presiunea medie a gazului inert, $ML^{-1}T^{-2}$;
— P_{Ai} — presiunea parţială interfacială a componentului, A, $ML^{-1}T^{-2}$;
— P_{Bi} — presiunea interfacială a componentului B, $ML^{-1}T^{-2}$;
— P_{B1} — presiunea parţială iniţială a componentului B, $ML^{-1}T^{-2}$;
— Q — raportul dintre vitezele sau coeficienţii de absorbţie cu reacţie chimică şi absorbţie fizică, nedimensional;
— Q_{Ae} — raportul experimental dintre vitezele sau coeficienţii de absorbţie cu reacţie chimică şi absorbţie fizică pentru componentul A (bioxid de carbon);
— R — constanta universală a gazelor, $m^{-1}ML^2T^{-2}\Theta^{-1}$;
— T — temperatura, Θ;
— W — debitul de masă de lichid, raportat la perimetrul umezit, $ML^{-1}T^{-1}$;
— x — variabilă independentă;
— X — variabilă;
— $X = \left(\frac{\nu_L}{g}\right)^{1/3}\left(\frac{k_c}{D_{LA}}\right)^{1/2}$, parametru nedimensional în numărul lui Hatta;
— y — variabilă dependentă;
— Y — variabilă;
— z — variabilă;
— η_l — viscozitatea dinamică, $ML^{-1}T^{-1}$;
— ν — viscozitatea cinematică, L^2T^{-1};
— ν — coeficientul stoichiometric, nedimensional;
— ν_A, ν_B — coeficienţi stoichiometrici pentru componenţi A, B, nedimensional;
— $\varnothing_1$, $\varnothing_2$ — grade de libertate;
— Ha — numărul lui Hatta;
— Re — numărul lui Reynolds;
— Sc — numărul lui Schmidt;
— Sh — numărul lui Sherwood.

Sufixe

— A, B — componenţii A, B;
— i — valoarea la interfaţă;
— g — faza gazoasă;
— L — faza lichidă;
— $\bar{z}$ — media valorii z (spre exemplu).

Simboluri matematice

— $\text{thz} = \dfrac{e^z - e^{-z}}{e^z + e^{-z}}$

Bibliografie

1. Roper, G. H., T. F., Pigford, R. L. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **1**, 1962, p. 144.
2. Astarita, G., Gioia, F. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **4**, 1956, p. 317.
3. Morris, D. R., Watkins, S. B. British Chemical Engineering, **1**, 1957, p. 16.
4. Sherwood, T. K., Pigford, R. L. Absorption and extraction, Mc. Grew Hill Book Company, New York, Toronto, London, 1952, p. 354,
5. Van Krevelen, D. W., Hoftijzer, P. J. Chem. Eng. Progress, **44**, 1948, p. 529—536, citat în 4.
6. Morris, D. R., Watkins, S. B. British Chemical Engineering, **2**, 1957, p. 79.
7. Mănciulescu, A. Absorbţia simultană cu reacţie chimică a două gaze, Teză de doctorat, Institutul Politehnic Bucureşti, 1971, p. 118, 95, 196, 73.
8. Walas, S. M. Reaction Kinetics for Chemical Engineers, traducerea în lb. rusă, Izdatelistvo himia, Moscova, Leningrad, 1964, p. 191—192.
9. Sherwood, T. K., Pigford, R. L. Absorption and extraction, Mc. Graw Hill Book Company, New York, Toronto, London, 1952, p. 264—266.
10. Perry, J. H. Chemical Engineers' handbook, Mc. Graw Hill Book Company, New York, Toronto, London, 1963, p. 18—58.
11. Sherwood, T. K., Pigford, R. L. Absorption and extraction, Mc. Graw Hill Book Company, New York, Toronto, London, 1952, p. 81.
12. Haslam, R. T., Hershey, R. L., Kean, R. Ind. Eng. Chem., **16**, 1924, p. 1224, citat în 11.
13. Mănciulescu, A. Revista de Chimie, **11**, 1973, p. 898.
14. Davies, O. L. Design and analiysis of industrial experiments, Imperial chemical industries limited, London, 1963, p. 602.

Maria Ionescu-Bălcești*

Optimizarea instalațiilor complexe de rectificare

Interesul continuu acordat de ingineria chimică studiilor teoretice și soluțiilor de realizare practică a operației de rectificare este justificat de importanța rolului industrial al acesteia, sub aspectele contribuției la asigurarea performanțelor tehnice ale proceselor tehnologice și la determinarea costurilor de investiții și exploatare a acestora.

Progresele importante realizate pînă în prezent în domeniile modelării matematice și fizice, în scopul dimensionării optime a aparaturii de rectificare cu eficiență ridicată, nu epuizează tema optimizării instalațiilor complexe de rectificare.

Această lucrare își propune să prezinte o concepție unitară asupra unui model matematic de ansamblu pentru dimensionarea optimă a unei astfel de instalații, abordat ierarhizat la nivelul agregatului de rectificare și al schemei tehnologice, cu considerarea mai multor variante structurale ale acesteia [1].

Agregatul de rectificare este format din coloana propriu-zisă, anexele sale funcționale — fierbător, condensator și, eventual, preîncălzitor al amestecului de alimentare — și alte utilaje și instalații auxiliare.

Instalația este privită ca un sistem cu multe stadii, funcționînd în regim staționar și avînd drept puncte-cheie agregatele de rectificare.

Obiectivul optimizării poate fi atins, numai dacă se procedează la analiza comparativă a mai multor variante ale schemei, concepute în concordanță cu specificul procesului tehnologic și dimensionate optim.

Acest mod de abordare a temei implică într-o primă etapă, generarea tuturor variantelor așa numitelor „structuri de bază ale schemei", definite ca sisteme de agregate de rectificare, conectate între ele numai prin fluxurile de materiale, în structuri seriale sau arborescente și în care are loc separarea unui amestec format din C componente, în tot atîtea produse. O structură de bază de acest fel include $C-1$ coloane care separă cîte două produse fiecare; noțiunea de componentă poate fi extinsă de la o substanță pură la un grup de substanțe regăsite în cantitate predominantă într-unul din produsele separării, distilat sau reziduu.

Aplicarea analizei combinatorii a dus la relația de calcul a lui Lwov, pentru numărul V_0 al variantelor de structuri de bază, în funcție de numărul de componenți C din amestecul de alimentare al instalației [2]:

$$V_0 = [2\,(C-1)]!/(C-1)!\;C! \qquad (1)$$

Müller și Redlich au arătat că însumarea elementelor triunghiului lui Pascal pe linii furnizează numărul N_0 de coloane cu particularități distincte sub aspectul numărului de componente din amestecul de alimentare a fiecăruia din ele (c) și al locului de „tăiere" între componente coloane care intră în alcătuirea celor V_0 variante de bază [3]:

$$N_0 = \sum_{e}^{C-1} e\,(C-e) \qquad (2)$$

Plecînd de la aceste date de bază, este posibilă întocmirea unei matrice a variantelor prezentate în figura 1, în care pe linii sînt notate numerele „c" de componente din amestecul de alimentare.

În acest caz, matricea conține $C+1$ coloane din care primele, avînd indicele curent $s = 1, \ldots, C-1$ arată numărul de ordine dat uneia dintre alternativele de tăiere în coloana alimentată cu c componente, și sînt împărțite, fiecare, în patru subcoloane, care includ, în ordine, valorile mărimilor notate cu n_D, n_B reprezentînd, respectiv, numărul componentelor din distilat și reziduu, n, numărul de coloane distincte alimentate cu $s+1$ componente, care trebuie calculate pentru generarea variantelor și v', numărul variantelor de schemă generate de alternativa de tăiere cu numărul de ordine s pentru coloana alimentată cu c componente, situată prima în succesiunea din schemă.

Sumele pe linii ale mărimilor n' și v' dau, respectiv, valorile N_0 și V_0 înscrise în coloanele cu numerele de ordine C și $C+1$. Elementele complexe ale matricei conțin deci, fiecare, un set de mărimi n_D, n_B, n' și v', care, din punctul de vedere al încadrării în structurile de bază, definesc complet o coloană de rectificare; coloanele încadrate în conturul îngroșat nu furnizează produse de separare în exterior, și prezența lor în schemă duce la structuri arborescente. Prelucrarea matricei variantelor cu ajutorul unui algoritm adecvat permite generarea tuturor informațiilor asupra variantelor structurilor de bază și asupra coloanelor pe care acestea le includ.

În următoarea etapă de lucru, se procedează la alegerea, din cele V_0 alternative, a acelora care corespund specificului procesului tehnologic. În această etapă, un rol important revine sistematizării informațiilor furnizate de practica industrială asupra operațiilor de rectificare, concretizate prin criterii euristice aplicate de tehnica modernă de sinteză a schemelor optime de separare prin transfer de masă [4].

Completarea fiecărei structuri de bază selecționate, cu fluxurile de energie, cu by-pasuri și recirculări de fluxuri și, eventual, cu stadii în care au loc alte operații unitare, în concordanță cu caracteristicile procesului tehnologic, duce la generarea schemelor complex interconectate întîlnite în instalațiile industriale.

Se subliniază că modelele matematice ale elementelor constitutive ale ciclurilor de recirculare prezintă, de obicei, grade înalte de neliniaritate și o complexitate marcată, necesitînd frecvent calcule iterative specifice, astfel încît rezolvarea simultană a sistemelor de ecuații ale întregului ciclu nu poate fi efectuată decît dacă se admit ipoteze simplificatoare, deci, în detrimentul preciziei soluției. O a doua cale de a trata reciclurile este „deschiderea" lor prin asumarea inițială a unor valori pentru variabilele unuia dintre fluxurile lor, urmată de calculul serial al utilajelor și corectarea iterativă a valorilor acestor variabile, ajutată de tehnici de grăbire a convergentei; această ultimă cale este cea considerată potrivită pentru modelele de complexitatea celor ale operațiilor de rectificare.

Stabilirea ordinei de calcul al stadiilor, evidentă prin simpla examinare vizuală pentru schemele seriale sau arborescente, nu poate fi concludentă, în cazul schemelor complexe cu un număr mare de utilaje și fluxuri, în care se urmărește realizarea unor eficiențe ridicate de transformare a materiilor prime și de recuperare avansată a energiilor reziduale prin recirculări.

La aceasta se adaugă și necesitatea aprecierii ordinii de calcul alese, sub aspectul reducerii volumului calculelor, precum și cea a stabilirii domeniului de studiu pentru variabilele procesului.

Aplicarea principiilor teoriei grafurilor și rețelelor permite evidențierea caracteristicilor topologice ale schemei cu cicluri și ramificații și determinarea componenței stadiilor care pot fi alcătuite dintr-unul sau mai multe utilaje comasate sau din cicluri întregi.

Stadiul este caracterizat prin următoarele elemente puse în evidență în figura 2:

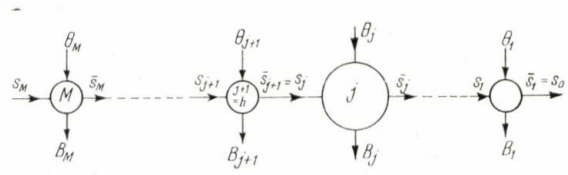
* Centrul de calcul al industriei chimice.

		S															
		1				2				3				4			
		n_D	n_B	n'	v	n_D	n_B	n'	v	n_D	n_B	n'	v	n_D	n_B	n'	v
C	2	1	1	1	$1\times1=1$												
	3	1	2	2	$1\times1=1$	2	1	2	$1\times1=1$								
	4	1	3	3	$1\times2=2$	2	2	4	$1\times1=1$	3	1	3	$2\times1=2$				
	5	1	4	◇4	$1\times5=5$	2	3	◇6	$1\times2=2$	3	2	◇6	$2\times1=2$	4	1	◇4	$5\times1=5$
	6	1	5	5	$1\times14=14$	2	4	8	$1\times5=5$	3	3	9	$2\times2=4$	4	2	8	$5\times1=5$
	7	1	6	6	$1\times42=42$	2	5	10	$1\times14=14$	3	4	12	$2\times5=10$	4	3	12	$5\times2=10$
	8	1	7	7	$1\times132=132$	2	6	12	$1\times42=42$	3	5	15	$2\times14=28$	4	4	16	$5\times5=25$
	9	1	8	8	$1\times429=429$	2	7	14	$1\times132=132$	3	6	18	$2\times42=84$	4	5	20	$5\times14=70$
	10	1	9	9	$1\times1430=1430$	2	8	16	$1\times429=429$	3	7	21	$2\times132=264$	4	6	24	$5\times42=210$

Fig. 1. *Matricea varian*

— vectorul s_j al variabilelor de stare de intrare;
— vectorul $\bar{s}_j$ al variabilelor de stare de ieşire;
— vectorul θ_j al variabilelor de decizie;
— expresia criteriului de eficienţă B_j, exprimat în funcţie de principalele variabile de stare şi de decizii corelate pe baza modelului de dimensionare;
— modelul de transformare a variabilelor de stare de intrare în cele de ieşire.

Schemei instalaţiei de rectificare i se poate aplica un algoritm general utilizabil, de altfel, pentru analiza structurală.



$$\theta_j=[(du, dg)_j, R_j, P_j, q_j, E_j]$$

$$B_j=\varphi_j[(du, dg)_j, R_j, P_j, q_j, E_j, g_{ij}]=B_j(s_j, \theta_j)$$

$$\bar{s}_{j+1}=\bar{s}_h=\{d_{ih}\}$$

$$s_j=\bar{s}_{j+1}=\{g_{ih}\}$$

$$\bar{s}_j=\{d_{ij}\},\ i=1,\ldots,l$$

Fig. 2.

Pentru optimizarea sistemelor complexe cu multe stadii, avînd modele matematice neliniare, strategia general aplicabilă este programarea dinamică.

Sistemelor cu asemenea structuri le este caracteristică posibilitatea corelării variabilelor de stare şi de decizie prin funcţii specifice naturii stadiului, pentru transformarea fluxurilor de intrare în fluxuri de ieşire, decizia luată la fiecare din stadiile unei succesiuni afectînd valoarea criteriului de optimizat pentru întreaga secţiune a sistemului analizat pînă la acel stadiu; această caracteristică este specifică şi instalaţiilor de rectificare.

Aplicat iniţial numai sistemelor cu stadii dispuse serial, acest principiu al optimalităţii, datorat lui Richard Belmann, în anul 1957, a fost extins la studiul schemelor cu ramificaţii convergente şi divergente şi al schemelor cu cicluri de recirculare şi by-pasare [5]. Evident, fiecare ramificaţie introduce, la nivelul stadiului de conectare, un al doilea vector de variabile de stare cu caracter de alegere, iar fiecare ciclu, care presupune existenţa a două puncte de racordare, introduce, pentru fiecare dintre puncte, un vector de stare suplimentar.

Esenţa extinderii aplicabilităţii principiului programării dinamice la scheme complexe, neseriale, constă în definirea tehnicii de absorbţie şi desorbţie a ramificaţiilor convergente şi divergente, existente în structura schemei sau rezultate din deschiderea ciclurilor, într-un şir serial principal de stadii cu rol de coloană vertebrală. Fiecare succesiune serială, principală sau secundară, este tratată în conformitate cu principiul optimalităţii.

5				6				7				8				9				10	11
n_D	n_B	n'	v	n_D	n_B	n'	v	n_D	n_B	n'	v	n_D	n_B	n'	v	n_D	n_B	n'	v	N_0	V_0
																				1	1
																				4	2
																				10	5
																				20	14
5	1	5	$14\times1=14$																	35	42
5	2	10	$14\times1=14$	6	1	6	$42\times1=42$													56	132
5	3	15	$14\times2=28$	6	2	12	$42\times1=42$	7	1	7	$132\times1=132$									84	429
5	4	20	$14\times5=70$	6	3	18	$42\times2=84$	7	2	14	$132\times1=132$	8	1	8	$429\times1=429$					120	1430
5	5	25	$14\times14=196$	6	4	24	$42\times5=210$	7	3	21	$132\times2=264$	8	2	16	$429\times1=429$	9	1	9	$1430\times1=1430$	165	4862

telor de scheme de bază

Funcţia de transformare a variabilelor de stare este asigurată de un model matematic de simulare, care are rolul de a integra stadiul în schema tehnologică. Modelele de simulare riguroasă a separării prin rectificare a amestecurilor multicomponente, de tipul „din taler în taler", presupun, ca fiind cunoscute, în afara caracteristicilor alimentării, presiunii de lucru şi a numerelor de talere teoretice în principalele secţiuni ale coloanei pe baza eficienţei talerului real, încă două mărimi, ca: debitul de distilat şi de reflux sau unul dintre aceste debite şi gradul de recuperare a unei componente în unul din produse, sau gradele de recuperare a două componente în produsele separarii. Această ultimă alternativă de satisfacere a gradelor de libertate ale sistemului este sinonimă cu stabilirea unei anumite „tăieri" între două componente-cheie şi se consideră că este reprezentativă pentru aprecierea performanţei de separare. În acest caz, modelul de simulare va furniza, pe lîngă debitele de reflux şi de distilat corespunzătoare „tăierii" date, şi distribuţia componentelor „necheie", dar durata de calcul apreciabilă pentru fiecare variantă de numere de talere şi repartizarea lor în coloană pot face prohibitivă folosirea lor sub aspectul costului de calcul.

Aceasta a dus la necesitatea de a se putea estima distribuţia componentelor-necheie printr-o metodă mai puţin laborioasă, dar mai precisă, şi s-a admis ipoteza că distribuţia componentelor-necheie care poate fi furnizată de modelul analitic al unei coloane cu număr foarte mare de talere (practic infinit), funcţionînd cu un reflux redus, apropiat, de cel minim, poate fi reeditată într-o coloană cu numere de talere teoretice mai redus, în fiecare din secţiunile sale principale — concentrare şi epuizare —, dar lucrînd cu un debit de reflux corespunzător mărit. Debitul de reflux, corelat cu numărul de talere, face obiectul optimizării şi modelul coloanei cu număr infinit de talere teoretice va furniza refluxul minim, care este limită inferioară a acestei importante variabile de decizie.

Opţiunea asupra valorilor variabilelor de decizie — caracteristici constructive sau ale regimului de lucru — care duc la o eficienţă economică ridicată, pentru fiecare stadiu al schemei, cade în sarcina modelului matematic de dimensionare, în cadrul căruia se procedează la o suboptimizare, cu o tehnică adecvată de găsire a extremului unei funcţii cu mai multe variabile.

Pentru stabilirea expresiei criteriului de eficienţă economică, s-au obţinut expresiile costurilor totale de exploatare anuale C_T, ca sumă a costurilor de operare, C_o şi de amortizare C_A, pentru agregatul de rectificare, cu luarea în consideraţie a cotelor de cheltuieli ale întreprinderii şi a investiţiilor pentru construcţii, montaj şi aparatură de control.

Costurile totale de exploatare depind de cifra de reflux de lucru, R, tipul de talere (eficienţa acestuia şi distanţa între talere), starea termică a alimentării, q_F, şi presiunea de lucru P, ca variabile principale.

Menţinînd constante valorile acestora, cu excepţia cifrei de reflux, se constată că expresia costurilor totale are o parte constantă C_{TC} şi o parte dependentă numai de cifra de reflux, C_{TV}, care poate fi minimizată:

$$C_T = C_o + C_A = C_{TV} + C_{TC} \text{ lei/an} \qquad (3)$$

în care, costurile de operare C_0 depind, în principal, de cifra de reflux:

$$C_o = \varphi_1 (R); \tag{4}$$

costurile de amortizare depind de principalele variabile ale agregatului şi de cotele-părţi de investiţii pentru construcţii E_{CT}, automatizare E_A şi montaj E_M, ca fracţiuni din fondul de investiţie pentru agregatul propriu-zis:

$$C_A = \varphi_2 (N, R, q, E, E_{CT}, E_A, E_M) \tag{5}$$

Numărul total de talere teoretice N reprezintă suma talerelor din zonele de concentrare şi epuizare, $n_c + n_E$, şi depinde de cifra de reflux R (raportul dintre debitele de distilat şi reflux):

$$N = n_c + n_E = F (R) \tag{6}$$

O formă mai adecvată a criteriului de eficienţă o constituie beneficiul anual total, B_T, exprimat ca diferenţă între valoarea producţiei-marfă (distilatul şi/sau reziduul cu preţuri de desfacere depinzînd de parametrii de calitate) şi costurile totale anuale C_T:

$$B = D.p. (x_{uD}) + B.p' (x_{gB}) - C_T \tag{7}$$

În această relaţie, D şi B sînt cantităţile de produse (distilat şi reziduu) în t/an, iar p şi p' sînt, respectiv, preţurile de desfacere a acestora, în lei/t, dependente de concentraţiile în componenţii-cheie, uşor şi greu volatil, x_{uD} şi x_{gB}.

În expresia costurilor totale intră numărul de talere teoretice necesare N, determinat în funcţie de cifra de reflux $N = F(R)$, ca element esenţial al modelului de dimensionare, deoarece determină înălţimea coloanei.

Cifra de reflux influenţează toate dimensiunile de gabarit ale utilajelor, precum şi consumurile energetice, fiind o variabilă independentă, cu rol important.

În locul unui model de calcul riguros al numărului total de talere teoretice N, care necesită o durată de execuţie mare, chiar în cazul utilizării de programe foarte eficiente pentru calculatoare electronice, s-a recurs la o metodă de substituire a calculului pentru amestecul multicomponent, prin cel pentru binarul componentelor-cheie, cu luarea în

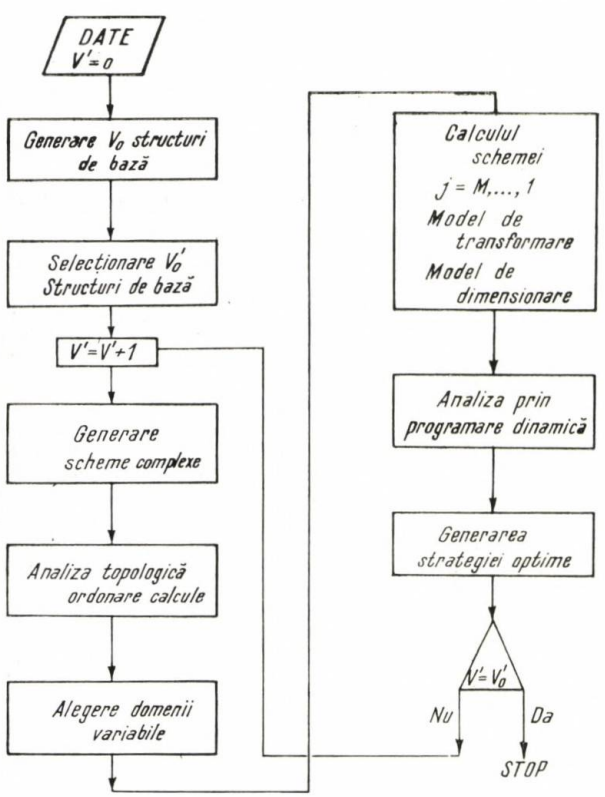


Fig. 3.

consideraţie a dificultăţii de separare a acestora, datorită prezenţei componentelor-necheie, ţinînd seamă de influenţa factorilor termici şi de diferenţa dintre volatilităţile relative în cele două secţiuni principale ale coloanei: concentrare şi epuizare [1].

Dimensiunile problemei de programare dinamică de care depinde durata de rezolvare a sa sînt strîns legate de eficienţa modelelor de „transformare" (simulare) şi „dimensionare" (proiectare) optimă, de domeniile de variaţie a variabilelor şi de numărul acestora. Comparativ cu variabilele de decizie, numărul variabilelor de stare este cel care influenţează în mod hotărîtor volumul de calcul.

Vectorul variabilelor de stare de intrare s_j pentru stadiul „j", constituit din agregatul de rectificare, are drept element unic mulţimea debitelor componentelor care îl alimentează şi care provin de la un alt stadiu „h"; pentru componenta oarecare „i", acest debit a fost notat cu g_{ihj}. Dacă de exemplu, fluxul de alimentare a stadiului j este constituit din distilatul obţinut la stadiul h, pentru care debitele componentelor sînt notate cu d_{ih}, iar stadiul h precede stadiul j într-o schemă serială, $(h = j + 1)$, $\overline{s_{j+1}} = s_j$.

Se menţionează că decizia luată pentru „tăierea" între componentul cheie uşor volatil $(i = u)$ şi cel greu volatil $(i = g)$, la stadiul h, exprimată prin fixarea debitelor d_{uh} şi d_{gh}, precum şi regimul de lucru ales permit, ca urmare a transformării ce are loc aici, obţinerea debitelor pentru toate componentele care alimentează stadiul j, precum şi starea termică a fluxului pe care ele îl constituie.

Vectorul variabilelor de stare s_j include, ca şi în cazul stadiului h, debitele d_{ij} şi/sau b_{ij}, după cum stadiul j nu furnizează în exterior produse finite sau furnizează numai un asemenea produs, distilatul sau reziduul. Variabilele de stare de ieşire sînt obţinute ca urmare a transformării realizate în stadiul j, $\overline{s_j} = T_j (s_j, \theta_j)$.

Vectorul variabilelor de decizie, θ_j, include, ca elemente „tăierea" între componenţii cheie (echivalentă cu gradele lor de recuperare în produsele separării), cifra de reflux de lucru R_j, presiunea de lucru P_j, tipul constructiv al coloanei, concretizat prin variabila de alegere a sa Ej şi, — dacă agregatul este prevăzut cu preîncălzitor — starea termică a alimentării, reprezentată de raportul dintre fracţiunea sa lichidă şi debitul său total, notat q_j.

Adoptarea unei unice variabile de stare şi a unei inversiuni de decizie—stare pentru fiecare agregat fac ca dimensiunile problemei de optimizare să fie menţinute în limite raţionale.

Pentru fiecare stare de intrare s_j, se poate determina valoarea maximă a beneficiului, B_j, prin adoptarea unei decizii θ_j adecvate, ca rezultat al unei suboptimizări la nivelul stadiului j.

Valorile variabilelor de stare, precum şi deciziile care duc la obţinerea beneficiilor $B_j = B_j (s_j, \theta_j)$ sînt furnizate de parcurgerea, însoţită de aplicarea modelelor de transformare şi dimensionare optimă a unei succesiuni seriale de M stadii, în sensul fluxului tehnologic $(j = M, \ldots 1)$.

Aplicarea relaţiei de recurenţă care exprimă principiul optimalităţii se face în sensul invers, obţinîndu-se, la fiecare studiu j, criteriul cumulat de eficienţă, Q_j, pentru toate stadiile analizate anterior:

$$Q_j (s_j, O_j) = B_j (s_j, \theta_j) + f_{j-1} (s_{j-1}) =$$

$$= B_j [g_{ihj}, P_j, R_j, q_j, (d_u, d_g)_j, E_j] + f_{j-1} (s_{j-1}) \tag{8}$$

Valoarea maximă a lui Q_j este notată cu $f_j (s_j)$:

$$f_j (s_j) = \max_{\theta_j} Q_j (s_j, \theta_j) \tag{9}$$

Pentru un stadiu oarecare al unei succesiuni seriale, dacă se renunţă la indicele stadiului—sursă, (stadiul h), relaţia de recurenţă se scrie:

$$f_j (g_{ij}) = \max_{[P_j, R_j, q_j, (d_u, d_g)_j, E_j]} \{B_j [g_{ij} \cdot$$

$$\cdot (d_u, d_g)\, j, P_j, R_j, q_j, E_j] + f_{j-1} (g_i, j - 1)\} \tag{10}$$

Atingerea stadiului M încheie procesul de analiză prin programare dinamică pentru problema de stare iniţială cunoscută (s_M), abordată prin fixarea amestecului de alimentare a instalaţiei de rectificare:

$$f_M (s_M) = \max_{\theta_M} [B_M (s_M, \theta_M) + f_{M-1} (s_{M-1})] \tag{11}$$

În această fază, este posibil să se treacă la desemnarea strategiei optime, constituită de mulțimea vectorilor de decizie notați cu θ_j^*, $(j = 1, \ldots, M)$, asociați recursiv cu stările care rezultă din deciziile anterioare.

Generarea politicii optime pentru schema tehnologică analizată finalizează obiectivul optimizării unei instalații complexe de distilare.

În figura 3 se prezintă, schematic, succesiunea etapelor principale ale procedeului de optimizare propus prin temă.

Optimizarea determină abordarea pe baze științifice a tuturor activităților de decizie, renunțarea la aproximări în folosul reducerii incertitudinilor, aprecierea cantitativă a rezultatului eliminării acestora și analiza temeinică a proceselor tehnologice.

Problema dimensionalității temelor de optimizare este astăzi privită sub alt unghi decît în trecutul destul de apropiat, datorită progreselor realizate în domeniul tehnicii de calcul și al echipamentelor electronice și trebuie privită în perspectiva deceniilor următoare, cînd, pe de o parte, se va reduce costul de calcul prin perfecționarea continuă a calculatoarelor numerice, iar pe de altă parte, competitivitatea tehnică și economică a instalațiilor realizate nu va putea fi asigurată decît prin conceperea lor în soluția optimă.

Bibliografie

1. Ionescu-Bălcești, M. Modelarea matematică pentru optimizarea unei instalații de rectificare pentru separarea amestecurilor multicomponente. Teză de doctorat Facultatea de chimie industrială. București, 1973.
2. Lwov, S. W. Nekotorie voprosî rectificații dvoinîh i mnogocomponentnîh smesei. Editura Academiei U.R.S.S., Moscova 1960.
3. Müller, H. A. și Redlich, K. K., Chem. Tech. (Leipzig), **22**, nr. 2, 1971, p. 81.
4. Hendry, J. E. și Hughes R. R. Chem. Eng. Progress, **68**, nr. 6, 1972, p. 71.
5. Aris, R. Nemhauser, G. L. și Wilde, D. J. A.I.Ch.E.J., **10**, nr. 6, 1964, p. 913.

▲ ▲ ▲

Recenzie

K. CAMMANN: **„Das arbeiten mit ionenselektiven elektroden"** (Lucru cu electrozi ion-selectivi) Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1973, 226 p.

Este, actualmente, un fapt unanim admis că revitalizarea potențiometriei analitice clasice se datorește descoperirii, perfecționării și răspîndirii electrozilor-membrană ion-selectivi (EMIS). Într-adevăr, deși de dată relativ recentă, preocupările legate de obținerea, caracterizarea, comercializarea și utilizarea EMIS cunosc o dezvoltare explozivă. Paralel, pe plan editorial se manifestă, de asemenea, un interes susținut pentru acest domeniu al chimiei analitice moderne. Astfel, în 1969 apare, sub redacția Dr. R. A. Durst, prima lucrare consacrată EMIS. Înmănunchind contribuțiile unor reputați specialiști în domeniu, reuniți la primul simpozion internațional dedicat EMIS (Maryland, 1969), lucrarea este în prezent considerată piesa de bază în bibliografia EMIS. Apoi, apar succesiv: lucrarea Dr. G. J. Moody și Dr. J.D.R. Thomas (1971) cuprinzînd o concisă trecere în revistă a problematicii EMIS; o culegere de articole prezentate de participanți la al doilea simpozion internațional dedicat EMIS (Mátrafüred, 1972) publicată sub redacția Dr. Pungor și, în fine, o lucrare redactată de Dr. Pungor, Dr. Toth și Dr. Fehér (1973) cuprinzînd, în principal, rezultatele proprii obținute în acest domeniu. În acest context se inscrie și lucrarea elaborată de Dr. Cammann în care accentul principal cade pe prezentarea principiilor fundamentale ale utilizării EMIS. Lucrarea, apărută în seria „Anleitungen für die chemische Laboratoriumpraxis" (editată de F. L. Boschke) constituie un prețios îndrumar pentru cei ce vor utiliza EMIS. Astfel, în primele două capitole („Bazele potențiometriei" și „Măsurarea potențialului de electro 55 pag.) sînt expuse cunoștințele teoretice și practice strict necesare lucrului cu EMIS. Apoi, într-un capitol dedicat electrozilor ion-selectivi (56 pag.) sînt prezentate principiile constructiv-funcționale ale principalelor tipuri de EMIS. În ultimele trei capitole sînt cuprinse probleme referitoare la tehnica de măsură actualmente cunoscută pentru utilizarea EMIS (cap. 4, 19 pag.), la tehnicile analitice corespunzătoare EMIS (cap. 5, 48 pag.) și la principalele domenii de aplicație ale EMIS (cap. 6, 24 pag.).

Bine sistematizată, actuală și concisă, lucrarea constituie atît prin acuratețea informațiilor, cît și prin stilul accesibil, o lucrare de un real folos tuturor acelora care într-o măsură mai mică sau mai mare sînt preocupați de obținerea, studierea și utilizarea EMIS.

I.C. POPESCU

◇ ◇ ◇

Oct. Iordache*

MODELUL MATEMATIC AL FENOMENULUI DE TRANSFER

1. Problema

În cele ce urmează, se dezvoltă un nou model matematic al fenomenelor de transfer [1]. Fenomenele de transfer se definesc ca schimbări ale mărimilor caracteristice unui sistem fizic. Se schimbă, fie valorile mărimilor caracteristice, fie ordinea în care sînt luate aceste valori.

În ingineria chimică sînt frecvent întîlnite transferul căldurii, transferul masei și transferul momentului în timp și spațiu [2].

Transferul unui parametru se desfășoară continuu sau discontinuu (prin salturi). Deosebirea dintre aceste două feluri de transfer este convențională și depinde de scara la care se măsoară mărimile transferate.

Se studiază modul în care o anumită stare a parametrului le determină pe cele viitoare (ecuația înainte), cît și modul în care o stare actuală este rezultatul stărilor trecute (ecuația înapoi).

Analiza legăturii cauzale, din două puncte de vedere complementare, se dovedește utilă în cazul modelării turbulenței.

2. Modelul

Fie $u(t, x)$ mărimea al cărei transfer se studiază; t caracterizează ordinea în care sînt luate valorile acesteia.

Schimbările mărimii se pot caracteriza prin utilizarea unor operatori de transformare înapoi T^- sau înainte T^+, definiți prin (1), (1′):

$$u(o, x) = T_t^- u(t, x) \tag{1}$$

$$u(\tau, x) = T_\tau^+ u(o, x) \tag{1'}$$

Acești operatori leagă stările de tip actual de cele trecute (T^-) sau de cele viitoare (T^+).

Operatorii T^- și T^+ cu reprezentări integrale de tipul R i e s z [3] (teorema de reprezentare Frechet-Riesz). Relațiile (1) (1′) devin:

$$u(o, x) = \int u(t, y)\, P^-(t, x, dy) \tag{2}$$

$$u(\tau, x) = \int u(o, y)\, P^+(\tau, x, dy) \tag{2'}$$

Nucleele P^- și P^+ pot fi interpretate ca probabilități de trecere [3]. P^- este probabilitatea ca valoarea y, la timpul t, să provină din valoarea inițială x, iar P^+ este probabilitatea ca valoarea y, de la momentul inițial să devină x, după scurgerea timpului τ.

Nucleele P^- și P^+ se pot descompune, astfel încît să se evidențieze partea continuă și partea discontinuă din desfășurarea transferului. Se utilizează teorema lui Lebesgue de descompunere a oricărei măsuri într-o măsură continuă și una singulară [4]; măsura față de care se face descompunerea dă scara în raport cu care se împarte transferul, în continuu și discontinuu:

$$P^-(t, x, dy) = [1 - d^-(t, x)]\, P_c^-(t, x, dy) + d^-(t, x)\, P_d^-(t, x, dy) \tag{3}$$

$$P^+(\tau, x, dy) = [1 - d^+(\tau, y)]\, P_c^+(\tau, x, dy) + d^+(\tau, y)\, P_d^+(\tau, x, dy) \tag{3'}$$

Coeficienții d^+ și d^- desemnează probabilitățile evoluției discontinue a mărimii u, iar P_c^+, P_c^- și P_d^+, P_d^- sînt probabilitățile condiționate care descriu evoluția continuă, respectiv discontinuă.

Se studiază schimbările în timp ale parametrului u, adică:

$$-\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} = \lim_{h \to 0} \frac{u(t - h, x) - u(t, x)}{h} = \lim_{h \to 0} \frac{1}{h} \left[\int u(t, y)\, P^-(h, x, dy) - u(t, x) \right] \tag{4}$$

$$+\frac{\partial u(\tau, x)}{\partial \tau} = \lim_{h \to 0} \frac{u(\tau + h, x) - u(\tau, x)}{h} = \lim_{h \to 0} \frac{1}{h} \left[\int u(\tau, y)\, P^+(h, x, dy) - u(\tau, x) \right]. \tag{4'}$$

Pentru a detalia termenii integrali din (4) și (4′), se utilizează următoarele dezvoltări în serie de puteri:

$$u(t, y) = u(t, x) + (y - x)\frac{\partial u(t, x)}{\partial x} + \frac{(y - x)^2}{2!}\frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2} + \dots \tag{5}$$

$$u(\tau, y) = u(\tau, x) + (y - x)\frac{\partial u(\tau, y)}{\partial y} + \frac{(y - x)^2}{2!}\frac{\partial^2 u(\tau, y)}{\partial y^2} + \dots \tag{5'}$$

Se consideră că y tinde către x în (5) și că x tinde către y în (5′), deoarece în (4) se urmărește modelarea înapoi, iar în (4′), modelarea înainte a transferului.

* Institutul politehnic — București.

Se observă că:

$$\lim_{h\to 0} \int P_c^- (h, x, dy) = 1 \tag{6}$$

$$\lim_{h\to 0} \int P_c^+ (h, x, dy) = 1 \tag{6'}$$

Aceste relaţii rezultă din utilizarea descompunerilor (3) şi (3′) în reprezentările (2) şi (2′) pentru t şi τ egale cu zero, corelată cu observaţia că $d^{\mp}$ tind spre zero, o dată cu h (ca şi relaţiile (8) şi (8′).

Dacă se introduce (3) (5) şi (3′) (5′) în (4) (4′) şi se ţine cont de (6) (6′), se obţin cele două ecuaţii ale fenomenului de transfer:

$$-\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} = -d_1^- u(t, x) + a^- \frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2} +$$

$$+ b^- \frac{\partial u(t, x)}{\partial x} + d_1^- \lim_{h\to 0} \int u(t, y)\, P_d^- \tag{7}$$

$$\frac{\partial u(\tau, x)}{\partial \tau} = -\lim \frac{1}{h} \int d^+ (h, y)\, u(\tau, y)\, P_c^+ (h, x, dy) +$$

$$+ \frac{\partial^2}{\partial x^2} [a^+ u(\tau, x)] - \frac{\partial}{\partial x} [b^+ u(\tau, x)] +$$

$$+ \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int u(\tau, y)\, d^+ (h, y)\, P_d^+ (h, x, dy) \tag{7'}$$

Pentru a obţine ecuaţiile (7) (7′), se utilizează notaţiile şi definiţiile următoare:

$$d_1^- = \lim_{h\to 0} \frac{d^- (h, x)}{h} \tag{8}$$

$$d_1^+ = \lim_{h\to 0} \frac{d^+ (h, x)}{h} \tag{8'}$$

$$a(t, x) = \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int \frac{(y-x)^2}{2!} P_c^- (h, x, dy) = a^- \tag{9}$$

$$a(\tau, x) = \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int \frac{(x-y)^2}{2!} P_c^+ (h, x, dy) = a^+ \tag{9'}$$

$$b(t, x) = \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int (y-x)\, P_c^- (h, x, dy) = b^- \tag{10}$$

$$b(\tau, x) = \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int (x-y)\, P_c^+ (h, x, dy) = b^- \tag{10'}$$

În conformitate cu (8) (8′), $d_1^{\mp}$ caracterizează tendinţa de evoluţie discontinuă şi este numeric egală cu fracţiunea de discontinuităţi în unitatea de timp. Aceşti coeficienţi sînt analogi constantelor cinetice din termenii de tip sursă.

Coeficientul $a^{\mp}$ este o măsură a suprafeţelor medii ponderate, implicate de transport în unitatea de timp. El este analog coeficientului de difuziune sau viscozităţii cinematice.

Coeficientul $b^{\mp}$ este o măsură a vitezelor locale.

Ecuaţiile (7) şi (7′) descriu oricare fenomen de transfer. Ecuaţiile Fick (transfer de masă), Fourier-Kirchhoff (transfer de căldură), Navier-Stokes (transferul momentului), Schrödinger transferul materiei), Kolmogorov-Feller (transferul probabilităţii), sînt numai cîteva exemple.

3. Metoda de utilizare

Fenomenul de transport este descris de două ecuaţii adjuncte [5]. În cele ce urmează, este studiată legătura dintre aceste ecuaţii şi modul în care pot fi folosite, pentru comparaţia modelului cu experienţa.

Se vor folosi notaţiile:

$$\theta = \tau - t; \quad u(t, x) = u^-; \quad u(\tau, x) = u^+$$

şi se vor scrie cele două ecuaţii (7) şi (7′) în forma simplificată:

$$-\frac{\partial u^-}{\partial t} = \frac{\partial u^-}{\partial \theta} = A^- u \tag{11}$$

$$\frac{\partial u^+}{\partial \tau} = \frac{\partial u^+}{\partial \theta} = A^+ u^+ \tag{11'}$$

în care:

$$A^- = a^- \frac{\partial^2}{\partial x^2} + b^- \frac{\partial}{\partial x} - d_1^- + d_1^+ \lim_{h\to 0} \int P_d^- \tag{12}$$

$$A^+ = \frac{\partial^2}{\partial x^2} a^+ - \frac{\partial}{\partial x} b^+ - \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int d^+ P_c^+ + \lim_{h\to 0} \frac{1}{h} \int d^+ P_d^+ \tag{12'}$$

Parametrul θ dă indicaţii asupra ordinii în care se desfăşoară transferul, indiferent de alternativa cauzală (înainte sau înapoi) utilizată pentru studiu.

A^- şi A^+ sînt doi operatori adjuncţi [6], numiţi generatori infinitezimali ai operatorilor de transformare T^- şi T^+.

Soluţiile celor două ecuaţii (11) şi (11′) nu sînt întotdeauna egale, adică cele două moduri de a considera un transfer, înainte şi înapoi, nu sînt identice. Din (11) şi (11′) se observă că $u^- = u^+$, dacă este îndeplinită relaţia formală:

$$\exp(-A^- t) = \exp(+A^+ \tau)$$

care, împreună cu relaţiile:

$$t = -\int_D \frac{\partial u^-}{A^- u^-}; \qquad \tau = \int_D \frac{\partial u^+}{A^+ u^+}$$

obţinute formal din (11) şi (11′), se reduc la:

$$-A^- \int_D \frac{\partial u^-}{A^- u^-} = A^+ \int_D \frac{\partial u^+}{A^+ u^+} \tag{13}$$

t şi τ pot fi interpretate ca duratele necesare fenomenului de transfer, pentru a implica întregul domeniu D după fiecare din cele două ecuaţii.

Dacă este îndeplinită condiţia (13), este suficientă o singură ecuaţie de transfer. În mod obişnuit, în studiul transferului se lucrează cu o singură ecuaţie (7′). Rezultatele concordă cu experienţa în numeroase cazuri, deoarece se consideră că fenomenul de transfer nu-şi atinge frontierele, adică t şi τ sînt infinite (şi de semne contrarii). În acest caz particular, condiţia (13) este îndeplinită. Condiţii mai puţin generale pentru unicitatea soluţiilor sistemului de ecuaţii Kolmogorov-Feller sînt obţinute de F e l l e r [7].

Verificarea condiţiei (13) este dificilă, cu excepţia cazurilor în care t şi τ sînt infinite.

Pentru a verifica experimental modelul propus, se înlocuiește sistemul (7) și (7′) cu unul echivalent, dar mai util din punct de vedere fenomenologic.

Pentru aceasta, este necesar să se calculeze media valorilor u^- și u^+, adică $\frac{u^- + u^+}{2}$. Media caracterizează evoluția reală a mărimii u, deoarece u^- și u^+ reprezintă limitele la stînga și la dreapta valorii u după un timp ($t < \tau$), iar în punctele în care aceste limite diferă (discontinuitate) se poate utiliza, conform unui rezultat din teoria transformărilor integrale, media aritmetică a celor două limite [8].

Se va presupune, pentru simplitate, că $d_1^{\pm}$ sînt constante.

Atunci relațiile (11) (12) (11′) (12′) devin, după o grupare evidentă a termenilor diferențiali:

$$\frac{\partial u^-}{\partial \theta} = b^- \left[I + \frac{a^-}{b^-} \frac{\partial}{\partial x} \right] \frac{\partial u^-}{\partial x} - d_1^- u^- + d_1^- \lim_{h \to 0} \int P_{\bar{d}} u^- \quad (14)$$

$$\frac{\partial u^+}{\partial \theta} = b^+ \left[-I + \frac{a^+ \partial}{b^+ \partial x} \right] \frac{\partial u^+}{\partial x} - d_1^+ u^+ + \lim_{h \to 0} \frac{1}{h} \int d^+ P_{\bar{d}}^+ u^+ \quad (14')$$

Se notează:

$$\alpha^- = I + \frac{a^-}{b^-} \frac{\partial}{\partial x} \quad (15)$$

$$\alpha^+ = I - \frac{a^+}{b^+} \frac{\partial}{\partial x} \quad (15')$$

Se face suma ecuațiilor (15) și (15′) și diferența lor, precedată de înmulțirea cu α^- respectiv α^+.

Se obține, în ipoteza că $b^- = b^+ = b$:

$$\frac{\partial (u^- + u^+}{\partial \theta} = b \frac{\partial}{\partial x} [\alpha^- u^- - \alpha^+ u^+] - d_1^- \left(u^- - \lim_{h \to 0} \int P_{\bar{d}}^- u^- \right) - d_1^+ \left(u^+ - \lim_{h \to 0} \int P_{\bar{d}}^+ u^+ \right) \quad (16)$$

$$\frac{\partial [\alpha^- u^- - \alpha^+ u^+]}{\partial \theta} = b \frac{\partial}{\partial x} [(\alpha^-)^2 u^- + (\alpha^+)^2 u^+] - d_1^- \alpha^- \left(u^- - \lim_{h \to 0} \int P_{\bar{d}}^- u^- \right) + d_1^+ \alpha^+ \left(u^+ - \lim_{h \to 0} \int P_{\bar{d}}^+ u^+ \right) \quad (16')$$

Un interes deosebit vor prezenta acele fenomene pentru care operatorii α^- și α^+ au forme simple și operează astfel, încît ecuațiile (16) (16′) să fie de ordinul întîi. În acest caz, din (16) (16′) se poate obține o singură ecuație, de tipul ecuației undelor pentru ($u^- + u^+$) care a fost intens studiată.

4. Exemplul turbulenței

Pentru transferul de moment, căldură și masă, raportul $\frac{a \partial}{b \partial x}$ este inversul unor criterii binecunoscute (Reynolds, respectiv Péclet).

Se fac următoarele ipoteze naturale:

$$1)\ d_1^+ = d_1^- = d_1 \quad (17)$$

2) operatorii α^- și α^+ se aplică după regulile următoare:

$$\alpha^- u^- - \alpha^+ u^+ = \left[\frac{\alpha^- + \alpha^+}{2} \right] (u^- - u^+) = (u^- - u^+) \quad (18)$$

$$(\alpha^-)^2 u^- + (\alpha^+)^2 u^+ = \left[\frac{(\alpha^-)^2 + (\alpha^+)^2}{2} \right] \left[u^- + u^+ \right] = \left[\frac{(\alpha^- + \alpha^+)^2 - 2}{2} \right] [u^- + u^+] = (u^- + u^+) \quad (18')$$

Regulile (18) (18′) utilizează faptul că $\alpha^- \alpha^+ = I$ și ipoteza că se poate înlocui acțiunea fiecărui operator în parte cu acțiunea unui singur operator, egal cu media lor aritmetică.

Regulile expuse nu caracterizează complet operatorii α^-, α^+. Se observă că, în cazul turbulenței, deoarece criteriul $\frac{a \partial}{b \partial x}$ are valori foarte mici în conformitate cu definițiile (15) (15′), apare $\alpha^- \approx \alpha^+ \approx 1$ și relațiile (18) (18′) rezultă imediat:

$$3) \int P_{\bar{d}} u^- = \int P_d^+ u^+ = 0 \quad (19)$$

Această ipoteză arată că nu există decît un singur tip de discontinuități (salturi) care să ducă la variația valorilor u^-, respectiv u^+, deci, un singur termen de tip sursă (neintegral) în fiecare dintre ecuațiile de transfer. Ipoteza apropie modelul propus de cele elaborate în teoria turbulenței de către D a n c k w e r t s [9].

În acest model, reînnoirea suprafeței (transferul discontinuu) are loc într-o singură etapă. Pentru modelul lui P e r l m u t t e r [10] ipoteza (19) nu mai este valabilă.

Cu aceste ipoteze (16) (16′) devin:

$$\frac{\partial S}{\partial \theta} = b \frac{\partial D}{\partial x} - d_1 S \quad (20)$$

$$\frac{\partial D}{\partial \theta} = b \frac{\partial S}{\partial x} - d_1 D \quad (20')$$

S caracterizează mărimea transferată, iar produsul bD curentul de transfer al mărimii. $S = u^- + u^+$; $D = u^- - u^+$

Din (20) și (20′) rezultă prin eliminări ecuația:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2} = b^2 \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} - 2 d_1 \frac{\partial S}{\partial \theta} - d_1^2 S \quad (21)$$

Aceasta este ecuația telegrafiștilor într-un circuit fără distorsiuni (11). Cu condiția la limită $S(o, \theta) = S_o(\theta)$, se obține soluția:

$$S(\theta, x) = e^{-\frac{d_1 x}{b}} S_o(\theta - x/b) \quad (22)$$

Viteza de propagare a mărimii S este b.

Modelul (21) prezintă analogii cu cele utilizate în studiul turbulenței atmosferice (12).

În cazul în care d_1^2 este neglijabil în comparație cu d_1, se obține ecuația turbulenței propusă de M o n i n [12].

Din relația (22) rezultă că mărimile transferate turbulent scad exponențial cu distanța de la locul perturbării și cu timpul ($x/b \sim \theta$). Acest tip de depen-

dență este întîlnit în studiul distribuției duratelor de staționare în reactoarele chimice.

În concluzie, modelul matematic al transferului își dovedește utilitatea în studiul turbulenței.

Bibliografie

1. Iordache, O., Bratu, Em,. Modelul matematic general al fenomenelor de transport., St. și cerc. chim., (în curs de publicare.)
2. Bratu, Em. Operații și utilaje în industria chimică, Ed. tehnică, București, 1972.
3. Yosida, K. Functional Analisis, Springer, 1965.
4. Dinculeanu, N., Integrarea pe spații local compacte, Ed. Academiei, București, 1965.
5. Iosifescu, M., Mihoc, Gh., Theodorescu, R., Teoria probabilităților și statistica matematică, Ed., tehnică, București, 1966.
6. Phillips, R., S., Pacific, J., Math., 5, 1955. p. 269.
7. Feller, W., Ann., of Math., **2**, 1952. p. 468.
8. Tolstov, G., P., Serii Fourier, Ed, tehnică., București, 1955,
9. Danckwerts, P. V., Ind. Eng. Chem., **43**, 1951, p. 1 468.
10. Perlmutter, D. D., Chem, Engng. Sci. **16**, 1961, p. 287.
11. Sabac, I. Gh., Matematici speciale, Ed. didactică și pedagogică, 1965.
12. Monin, A. S., Iaglom, A. M., Statisticeskaia gidromehanika Mehanika turbulentnosti, Moskva, 1965.

RECENZIE

G. CRISTEA: **Nomograme pentru proiectare în industria chimică.** Editura tehnică, București, 1973

Cartea „Nomograme pentru proiectare în industria chimică", de G. Cristea, răspunde unei cerințe curente a proiectării utilajelor și instalațiilor pentru industria chimică. Sub forma în care se prezintă, nomogramele permit efectuarea unor proiecte de instalații cu multe conducte și utilaje într-un timp relativ mai scurt. Prin utilizarea nomogramelor, unele calcule de proiectare pot fi executate de personal cu o pregătire teoretică mai redusă, ceea ce permite personalului cu pregătire tehnică superioară să se preocupe de aspectele calitativ noi ale proiectării. Nomogramele permit, de asemenea, un control relativ rapid al proiectelor aflate în stadiul final. Ele pot fi utilizate în fabrici, la verificarea instalațiilor existente sau la executarea unor lucrări noi.

Nomogramele cuprinse în această carte nu acoperă întregul domeniu al calculelor necesare proiectării în industria chimică, însă se referă la calculul utilajelor care se întîlnesc cel mai frecvent în diverese ramuri ale industriei chimice sau în ramuri înrudite.

Cartea se compune din patru capitole, în cuprinsul cărora se tratează:

I — Unități de măsură

II — Transportul fluidelor (dimensionarea conductelor; instalarea conductelor; dilatarea termică a conductelor; pierderi de căldură prin izolații termice; pompe și ventilatoare)

III — Utilaje tehnologice (Reactoare; Vase; Decantoare; Centrifuge; Coloane de disorbție și distilare; Camere de desprăfuire; Transportoare și elevatoare; Accesorii pentru utilaje)

IV — Nomograme cu utilizări generale.

Cartea se adresează inginerilor și tehnicienilor din institutele centrale de proiectare, birourilor de proiectare uzinale, exploatarea instalațiilor, servicii de investiții, întreprinderi de montaj, comisii de recepție și verificări, servind la elaborarea și la verificarea proiectelor de instalații și utilaje.

Fr. A. Gothard *

Unele contribuții și orientări în domeniul studiului echilibrelor lichid-vapori

Dintre metodele fizice de separare la care apelează tehnologia organică de sinteză și, în special, petrochimia, distilarea și rectificarea ocupă un loc de frunte. Se cunoaște, de asemenea, că operațiile fizice de separare reprezintă cea mai mare parte a investiției și a consumatorilor de utilități în procesele respective. Este firesc deci că fundamentarea operațiilor fizice de separare și, în special, fundamentarea separărilor prin distilare și rectificare prin studii de echilibru lichid-vapori să constituie o preocupare de bază în cadrul catedrei conduse de prof. dr. doc. Emilian A. Bratu, catedră care a orientat și începuturile cercetării aplicative în acest domeniu în cadrul Institutului de Cercetări Chimice al anilor 1951—55. Aceste cercetări au dobîndit amploare și profunzime o dată cu punerea în aplicare a programului nostru de industrializare în care ritmul cel mai ridicat de dezvoltare este rezervat industriei chimice și, mai ales, în legătură cu aplicațiile în petrochimie, din cadrul Institutului PETROCHIM în prezent Institutul de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice din Ploiești.

Studiile experimentale sistematice ale echilibrelor lichid-vapori au fost începute întîi în legătură cu valorificarea hidrocarburilor C_6 și C_7 din fracțiunea de benzină, în vederea asigurării unor materii prime calitativ corespunzătoare pentru chimizare. Această activitate a fost inițiată de regretatul profesor C. D. Nenițescu, în scopul de a valorifica, în primul rînd, ciclohexanul existent în benzine. Studiile au arătat posibilitatea recuperării ciclohexanului la o puritate de peste 99% cu randamente satisfăcătoare, chiar dacă se folosește numai metoda fracționării simple în coloane de mare eficacitate [1].

Necesitatea precizării concentrației de benzen în fracțiunea 75—81°C, care este determinantă în privința purității și a randamentului de recuperare a ciclohexanului prin rectificare [2], a dus la studiul echilibrelor lichid-vapori ale componenților care formează azeotropii cei mai volatili cu benzenul: hexanul normal și metilciclopentanul. Studii experimentale amănunțite la presiune normală [3] și la presiuni joase [4] au dus la precizarea concentrației benzenului în azeotropul *n*-hexan — benzen, în intervalul 100—760 mm. Hg. și au demonstrat formarea acestui azeotrop, semnalat de mult în literatură [5, 6], la presiune normală, dar neconfirmat într-un studiu mai recent de H. S. Myers [7], ducînd și la concluzia că acest sistem nu mai formează azeotrop la presiuni de peste 2 ata. Aceste rezultate au fost confirmate, ulterior, de alți cercetători [8, 9] și au fundamentat un nou procedeu de dezaromatizare avansată a hexanului normal numai prin fracționare [10, 11] și a unui procedeu pentru obținerea hexanului normal ca solvent pentru polimerizare [12]. Studiile au fost extinse și asupra fracțiuni C_7 [13], apoi aparatura, perfecționată pe parcurs, a fost folosită pentru numeroase studii, ca în cazul sistemelor *n*-heptan-toluen, metil-ciclohexan-toluen, metil-ciclohexan-*n*-heptan [14], acetat de vinil-acrilonitril-apă [15], sisteme formate din hidrocarburi C_5 [16], apă-etilenclorhidrină [17], pentru care s-au putut publica rezultatele. Pentru studiul sistemelor formate din componenți polimerizabili, s-a elaborat o variantă a aparaturii care permite evitarea erorilor experimentale provocate de polimerizări [16].

Experiența activității de fundamentare și aplicare a datelor fundamentale la realizarea proceselor de separare care comportă sisteme formate din multe operații de fracționare a arătat că, în cele mai multe cazuri, este necesar și suficient, dacă se pun la dispoziția proiectantului două categorii de date:

— echilibrul lichid-vapori, studiat și generalizat într-un interval cît mai larg de temperaturi (presiuni);

— eficacitatea sistemelor de contactare (talere sau umpluturi) preferate în cazul concret de proiectantul instalației industriale.

Experiența a arătat, de asemenea, că pilotările operațiilor de separare prin rectificare, foarte costisitoare și care necesită mult timp, nu pot aduce, în cele mai multe cazuri, elemente esențial noi față de cele care rezultă din datele de mai sus, încît, în prezent, se manifestă din ce în ce mai mult tendința ca rolul operațiilor de fracționare în instalațiile pilot să fie restrîns la prepararea cantităților de substante sau amestecuri necesare în pilotarea operațiilor cu caracter de reacții chimice. Această evoluție și faptul că eficacitatea talerelor și umpluturilor trebuie raportată la un efect de separare (taler teoretic sau înălțimea unității de transfer), definit tot cu ajutorul echilibrului lichid-vapori, subliniază și mai mult necesitatea obținerii datelor de echilibru certe. Obținerea numărului mare de date solicitate de proiectanți în ultimii ani, o dată cu aprofundarea calitativă a cercetărilor în acest domeniu, în concordanță cu cele arătate mai înainte, s-a putut realiza numai făcînd eforturi pentru perfecționarea metodelor și a tehnicii experimentale și aplicarea largă a posibilităților oferite de folosirea calculatoarelor electronice [35]. În cele ce urmează, sînt prezentate, pe scurt, unele rezultate

* I.C.P.R.P. — Ploiești.

obținute în această direcție, confirmate prin aplicarea lor în cercetarea curentă.

Pornind de la analiza variației proprietăților de exces în funcție de compoziția amestecurilor binare și de temperatură, pe baza datelor experimentale proprii și a celor din literatură, pentru un număr mare de sisteme, s-a remarcat o regularitate în cele ce privește raportul dintre căldura de amestecare și excesul de energie liberă Gibbs, și anume, că în cazul majorității sistemelor formate din componenți nepolari $\Delta H/\Delta G$ are o valoare apropiată de 2 [18,19], în toate domeniile de concentrație. Deoarece variația excesului de energie liberă Gibbs, în funcție de compoziția amestecului, poate fi generalizată în cazul acestor amestecuri cu bună aproximație, folosind o ecuație de tip Margules:

$$\Delta G/2{,}3RT = x_1 \cdot x_2 (A_{21} \cdot x_1 + A_{12} \cdot x_2), \tag{1}$$

unde A_{21} și A_{12} reprezintă parametri în ecuațiile Margules:

$$\begin{aligned} \lg\gamma_1 &= x_2^2 [A_{12} + 2 \cdot x_1 (A_{21} - A_{12})]; \\ \lg\gamma_2 &= x_1^2 [A_{21} + 2 \cdot x_2 (A_{12} - A_{21})] \end{aligned} \tag{2}$$

și deci, $\Delta G_1^0/2{,}3RT = A_{12} = \lg\gamma_1^0$, $\Delta G_2^0/2{,}3RT = A_{21} = \lg\gamma_2^0$, rezultă că proprietatea menționată poate fi extrapolată și pentru domeniul diluțiilor infinite. Din $(\Delta H_i^0)/(\Delta G_i^0) = 2$ și ecuația Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{3}$$

aplicată la diluții infinite, rezultă că parametrii A_{ij} pot fi considerați constanți într-un interval de temperaturi în care se aplică regularitatea menționată, dacă:

$$T^2 \cdot \lg\gamma_i^0 = A_{ij}^*, \tag{4}$$

iar ecuațiile Margules trebuie folosite pentru generalizarea datelor de echilibru, în funcție de compoziția amestecului și de temperatură, sub forma:

$$\begin{aligned} T^2 \cdot \lg\gamma_1 &= x_2^2 \left[A_{12}^* + 2 \cdot x_1 \left(A_{21}^* - A_{12}^*\right)\right]; \\ T^2 \cdot \lg\gamma_2 &= x_1^2 \left[A_{21}^* + 2 \cdot x_2 \left(A_{12}^* - A_{21}^*\right)\right] \end{aligned} \tag{5}$$

Relațiile de mai sus au fost folosite cu rezultate bune pentru calcularea datelor de echilibru lichid-vapori numai din călduri de amestecare, în cazul sistemelor formate din componenți nepolari, ca hidrocarburi și derivați cloruraţi [20]. Pentru determinarea experimentală a căldurilor de amestecare, necesare aplicării acestei metode, a fost pus la punct un microcalorimetru de construcție simplă și o tehnică de lucru care permite determinarea variației căldurilor de amestecare, în funcție de compoziția amestecului, prin 6—10 puncte, în aproximativ 5 ore. Eroarea de determinare a căldurilor de amestecare este de aproximativ 5% [21].

Faptul că valoarea medie a raportului $(\Delta H_i^0)/(\Delta G_i^0)$ este 2 a fost demonstrat de Liebermann și Fried [22]. Într-o lucrare publicată în anul 1972, ei au arătat că, pentru diferite sisteme, valorile raportului variază între 1,45 și 2,35. Valoarea 2 a raportului este în concordanță și cu cea dedusă de Kohler [23] și de Kuhn și Masini [24]. Folosirea căldurilor de amestecare și a excesului de energie liberă la diluții infinite calculate din date experimentale publicate în literatură pentru sisteme formate din parafine, cicloparafine și aromate arată că raportul $(\Delta H_i^0)/(\Delta G_i^0)$ variază, de fapt, între limite și mai largi [25]. Astfel, folosirea unei valori medii de 2 poate duce la erori considerabile, mai ales atunci cînd se urmărește generalizarea datelor experimentale în funcție de variația temperaturii.

Din acest motiv, metoda a fost generalizată definind noii parametri din ecuațiile pentru coeficienți de activitate ce se deduc din dezvoltarea Wohl prin relația:

$$T^{n_i} \cdot \lg\gamma_i^0 = A_{ij}^* = \text{constant} \tag{6}$$

Din ecuația Gibbs-Helmholtz (3), aplicată la diluții infinite, rezultă, în acest caz, relația:

$$A_{ij}^* = \frac{(\Delta H_i^0) \cdot T^{n_i - 1}}{2{,}3 \cdot R \cdot n_i}, \tag{7}$$

iar prin eliminarea parametrului A_{ij}^* între relațiile ce se obțin aplicînd ecuațiile (6), respectiv (7), la două temperaturi T_1 și T_2 la care se cunosc fie coeficienții de activitate la diluții infinite, fie căldurile de amestecare, rezultă, pentru exponenții n_i, expresiile:

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{\lg \lg(\gamma_i^0)_{T_1} - \lg \lg(\gamma_i^0)_{T_2}}{\lg T_2 - \lg T_1} = \\ &= \frac{\lg (\Delta H_i^0)_{T_1} - \lg (\Delta H_i^0)_{T_2}}{\lg T_2 - \lg T_1} + 1 \end{aligned} \tag{8}$$

Compararea datelor experimentale de echilibru lichid-vapori cu valori calculate folosind călduri de amestecare și exponenți calculați din relația de mai sus arată că metoda permite nu numai calcularea coeficienților de activitate, ci și variația acestora, în funcție de temperatură în intervale de 20—50°C [25].

Eforturile îndreptate în direcția perfecționării metodei și a extinderii domeniului de aplicabilitate prin găsirea unor relații care să se aplice și în cazul sistemelor formate din componenți polari este justificată de avantajele acestei metode. În esență, folosirea căldurilor de amestecare în studiul proprietăților amestecurilor substituie analiza necesară în cazul metodelor directe și indirecte, prin „sinteza" amestecului în microcalorimetru. Sînt astfel eliminate erorile analitice, sursele cele mai importante de erori în toate celelalte metode cunoscute. Nu mai puțin important este avantajul metodei care constă din folosirea unor cantități mult mai mici de substanțe și obținerea datelor într-un timp foarte scurt față de alte metode.

Ulterior, au fost propuse metode similare pentru calculul echilibrelor lichid-vapori din călduri de amestecare, în cazul amestecurilor formate din componenți polari și nepolari, pornind de la relațiile care se obțin din ecuațiile Wilson. Hanks, Gupta și Christensen [26] au folosit relația care se obține din expresia excesului de energie liberă Gibbs după Wilson și ecuația Gibbs-Helmholtz (3), admițînd că parametrii $\lambda_{ji} - \lambda_{ii}$ nu variază cu temperatura:

$$\Delta H = x_1 \cdot x_2 \left[\frac{\Lambda_{12} (\lambda_{12} - \lambda_{11})}{x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2} + \frac{\Lambda_{21} (\lambda_{12} - \lambda_{22})}{x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1} \right] \tag{9}$$

Pentru calcularea parametrilor Wilson prin corelarea simultană a variației coeficienților de activitate și a căldurilor de amestecare în funcție de compoziția amestecului și de temperatură, S. Kaliaguine și colaboratorii [27] au propus folosirea expresiei ce rezultă aplicînd ecuația Gibbs-Helmholtz relației care exprimă excesul de energie liberă Gibbs după Wilson:

$$\Delta H = R \cdot T^2 \cdot x_1 \cdot x_2 \left(\frac{(d\Lambda_{12}/dT}{x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2} + \frac{d\Lambda_{21}/dT}{x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1} \right) \quad (10)$$

în care se ține seama de variația cu temperatura a parametrilor Wilson. Autorii menționați au arătat, însă, că folosirea acestei relații duce la alte valori ale parametrilor decît calculul bazat pe coeficienții de activitate și că, pe această cale, nu se poate obține un sistem de parametri care să permită calcularea simultană a căldurilor de amestecare și a coeficienților de activitate cu precizie satisfăcătoare.

Ecuația Gibbs-Helmholtz fiind complet generală, cauza dificultăților de a se calcula simultan funcțiile ΔG și ΔH cu ajutorul ecuațiilor Wilson, deci cu același sistem de parametri Λ_{ij}, trebuia căutată fie în însăși forma ecuațiilor Wilson, cu caracter semiempiric, fie în ipotezele simplificatoare privind variația parametrilor Wilson în funcție de temperatură, pe care se bazează toate metodele menționate. Cea de a doua posibilitate a fost examinată pornind de la forma nesimplificată a derivatei parametrilor Λ_{ij}, în raport cu temperatura [28]:

$$\frac{d\Lambda_{ij}}{dT} = \frac{\Lambda_{ij}}{RT^2} \left[T \cdot \frac{d(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{dT} - (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) \right], \quad (11)$$

$$\exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \cdot \frac{d\left(\frac{v_j}{v_i}\right)}{dT}$$

Folosind valorile Λ_{ij} și $d\Lambda_{ij}/dT$ publicate de Duran și Kaliaguine [29] pentru o serie de sisteme formate din componenți polari și nepolari, s-au obținut, pe baza relației de mai sus, valorile $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ și $d(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/dT$ în intervale de 30—60°C pentru sistemele respective. Calculele arată că variația parametrilor Wilson în funcție de temperatură este mult mai complexă. În intervale de cîteva zeci de °C $d(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/d\mathrm{T}$ variază aproximativ liniar în funcție de temperatură și, deci, în intervale limitate de temperatură, variația parametrilor $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ poate fi reprezentată cu ajutorul unei ecuații de gradul 2.

$$\lambda_{ij} - \lambda_{ii} = (\lambda_{ij} - \lambda_{ii})^{(0)} + (\lambda_{ij} - \lambda_{ii})^{(1)} \cdot \mathrm{T} + (\lambda_{ij} - \lambda_{ii})^{(2)} \cdot \mathrm{T}^2 \quad (12)$$

Rezultă, de asemenea, că pentru generalizarea variației coeficienților de activitate și a căldurilor de amestecare în funcție de compoziția amestecului și de temperatură este necesar să se folosească un număr de cîte trei constante pentru fiecare parametru $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$, deci, ecuația Wilson trebuie folosită ca o ecuație cu 6 parametri [28].

În afară de valoarea parametrilor, în ecuațiile pentru coeficienți de activitate și de variația acestora în funcție de temperatură, calculul compoziției vaporilor în echilibru, al punctelor de fierbere și de condensare în programele de calcul al coloanelor de rectificare din taler în taler necesită cunoașterea constantelor critice și a altor parametri care intervin în ecuațiile:

$$\varphi_i \cdot y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^{0(P0)} \exp. \int_0^P \frac{\bar{v}_i}{RT} \quad (13)$$

aplicate fiecărui component. Folosirea programelor și al algoritmurilor publicate pentru calculul echilibrelor lichid-vapori în sisteme multicomponente a scos în evidență influența mare pe care o au în aceste calcule erorile relativ mici asupra volumelor molare, mai ales a volumelor molare a lichidelor saturate.

Pornind de la analiza diferitelor tipuri de ecuații pentru variația volumelor molare ale lichidelor saturate în funcție de temperatură, publicată de Spencer și colaboratorii [30], din care reiese că rezultatele cele mai bune se obțin cu ajutorul ecuației de tip Rackett [31]:

$$v = V_c \cdot z_{cr}^{(1-T_r)^{2/7}} \quad (14)$$

au fost studiate posibilitățile de înlăturare a abaterilor sistematice între volumele molare calculate și cele determinate experimental în domeniul temperaturilor ridicate. Adoptînd perfecționarea propusă de Yamada [32, 33] care folosește în locul volumului critic un volum de referință $V_{\mathrm{ref.}}$ calculat dintr-o valoare experimentală a volumului molar determinată în domeniul temperaturilor joase ($0{,}5 < T_r < 0{,}7$), o nouă îmbunătățire a performanțelor de corelare a ecuațiilor Rackett a fost obținută considerînd și exponentul termenului $(1-T_r)$ ca parametru ajustabil [36]. Abaterea medie a volumelor molare calculate față de datele experimentale care se realizează cu ajutorul ecuației:

$$v = V_{\mathrm{ref}} \cdot Z_{cr}^{(1-T_r)^X} \quad (15)$$

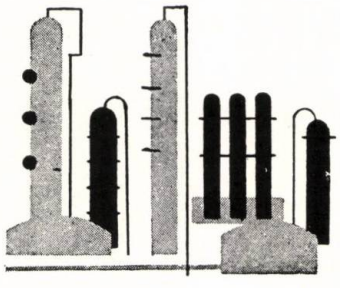
este în cazul unui număr de 23 de substanțe de numai 0,08% în domeniul temperaturilor reduse de 0,5—0,93, față de 0,2% în cazul celor mai bune forme ale ecuației Rackett care au fost studiate pînă în prezent. În consecință, la calculul volumelor molare ale lichidelor saturate atît în termenele de corecție din ecuația fundamentală (13), cît și în calculul coeficienților de activitate, fie pe baza ecuațiilor Wilson, fie din relațiile care derivă din forma generalizată a modelului soluțiilor regulare [34], s-au introdus volume molare ce rezultă din ecuația (15). Pentru volumul de referință al amestecurilor, s-au aplicat regulile de amestecare propuse de Yamada [32], iar pentru exponentul termenului $(1-T_r)$, s-a folosit media geometrică a exponenților corespunzători componenților puri.

Alte cercetări ale colectivului de studiu al echilibrelor lichid-vapori din cadrul Institutului de cercetări și proiectări tehnologice pentru rafinării și instalații petrochimice din Ploiești au dus la metode pentru estimarea parametrilor Wilson și NRTL care pot fi aplicate în cazul sistemelor cu proprietăți fizico-chimice asemănătoare [35], metode de generalizare a volatilităților relative în cazul sistemelor formate din hidrocarburi și solvenți de distilare extractivă [37]. Colaborarea cu colective de modelare matematică a dus la programe de calcul perfecționate pentru determinarea valorilor probabile ale

parametrilor, determinarea parametrilor Wilson şi NRTL din date de echilibru lichid-vapori, respectiv numai din date lichid-lichid în cazul sistemelor de hidrocarburi şi solvenţi de distilare extractivă [34]. Aceste programe, ca şi bazele teoretice ale studiului echilibrelor lichid-vapori, inclusiv contribuţiile în acest domeniu ale colectivului, sînt sintetizate în primul volum al unei cărţi în curs de publicare [35]. Pentru a crea posibilitate confruntării opiniilor, în multe privinţe contradictorii şi în acest domeniu al ştiinţelor exacte, a fost iniţiată o întîlnire anuală a specialiştilor care lucrează în fundamentarea, proiectarea şi exploatarea instalaţiilor de fracţionare, masa rotundă „Echilibre lichid-vapori", care, anul acesta, se află la cea de a patra ediţie.

Bibliografie

1. Gothard, F. Rev. Chimie **8,** nr. 10, 1957, p. 644—49.
2. Gothard, F., Minea, I. Rev. Chimie **13,** nr. 3, 1962, p. 134—40.
3. Gothard, F., Minea, I., Rev. Chimie **11,** nr. 12, 1960, p. 702—6.
4. Gothard, F., Minea, I. Rev. Chimie **14,** nr. 9, 1963, p. 520—5.
5. Marshner, R. F., Cropper, W. P. Ind. Eng. Chem. **38,** 1946, p. 262.
6. Tongberg, C. O., Johnston, F. Ind. Eng. Chem. **25,** 1933, p. 733.
7. Myers, H, S. Ind. Eng. Chem. **47,** nr. 10, 1955, p. 2 255.
8. Brzistowski, W. D. Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim. **9,** 1960, p. 471—5.
9. Jain, O. V. S, Gupta, V. V., Lash, B. S. Indian J. Chem. **8,** nr. 9, 1970, p. 815—20.
10. Gothard, F., Minea, I., David, G. Brevet Rom. 42044, 1962.
11. Gothard, F., Minea, I., David, G. „N-hexans Separations from Benzene Mixtures" în Oil, Gas and Petrochemistry in the Romanian People's Republic". Studies and Articles, 1963, p. 71—80.
12. Gothard, F., Minea, I. Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **36,** nr. 1—4, 1963, p. 113—24.
13. Gothard, F., Minea I., Russu, R „Lucrările Institutului PETROCHIM" 1962—63, p. 113—22.
14. Gothard, F. Teza de doctorat, Institutul Politehnic — Bucureşti, 1968,
15. Gothard, F, Iacob, C., Brasat, G. Rev. Chimie **20,** nr. 5, 1969, p. 307—12.
16. Gothard, F., Messinger, T., Muscă, G., Panaitescu, Gh. Tomi, P. Chimie & Industrie, Génie Chim. **104,** nr. 11, 1970, p. 1 453—60.
17. Gothard, F., Menţianu, D., Breban, D., Cristea, C. J. Chem. Eng. Data **18,** 1973, 381—4.
18. Gothard, F. „Studiul echilibrelor lichid-vapori pe baza proprietăţilor de exces. Nota I-a „Comunicare la a 13-a Sesiune ştiinţifică a Institutului Politehnic — Bucureşti, mai 1970.
19. Gothard, F., Panaitescu, G., Breban, D. Brevet Rom. 67565, 1971.
20. Dumitrescu, S., Lipkovics, R., Mihăilescu, M., „Simpozionul de Ingineria produselor chimice" Piatra Neamţ 1973, p. 26—30.
21. Gothard, F., Ştefănescu, D. „Lucrările Conferinţei de Chimie Analitică" **4,** 1971, p. 357—62.
22. Liebermann, E., Fried, V. Ind. Eng. Chem. Fundamentals **11,** nr. 3, 1972, p. 350.
23. Kohler, F. Chem. Technik (Leipzig) **18,** nr. 5, 1966, p. 272.
24. Kuhn, W., Massini, P, Helv. Chim. Acta **33,** 1950, p. 733.
25. Gothard, F, Breban, D., „Berechnung der Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichte aus Mischungswärmen" Chem. Technik 6, 1974 (sub tipar).
26. Hanks, R. V., Gupta, A.C., Christensen, J. J. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **10,** nr. 5, 1971, p. 504.
27. Kaliaguine, S., Ramalho, R. S., Canad. J. Chem. Eng. **50,** nr. 2, 1972, p. 139.
28. Gothard, F., Breban, D. „Lucrările mesei rotunde ECHILIBRE LICHID — VAPORI", 1970—74 (sub tipar.)
29. Duran, J. L., Kaliaguine, S. Canad. J. Chem. Eng. **49,** (1971), p. 278.
30. Rea, H. E., Spencer, C. F., Danner, R. P. J. Chem. Eng. Data **18,** nr. 2, 1973, p. 227.
31. Rackett, H. J. Chem. Eng. Data **16,** nr. 308, 1971; **15,** 1970, p. 514.
32. Yamada, T., Gunn, R. D. J. Chem. Eng. Data **18,** nr. 2. 1973, p. 234.
33. Gunn, R. D., Yamada, T. A. I. Ch. E. Journal **17,** 1971, p. 1 341.
34. Sorescu, G., Dumitraşcu, V., Panaitescu, G., Andreescu, N, Florenţiu, A., Gothard, F. „ Principalele programe utilizate în calculul şi corelarea datelor de echilibru lichid-vapori în Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru rafinării şi instalaţii petrochimice Ploieşti". Lucrările mesei rotunde ECHILIBRE LICHID-VAPORI 1970—74 (sub tipar).
35. Gothard, F. „Echilibre lichid-vapori" I. Baze teoretice şi metode de calcul (în curs de publicare).
36. Ciobanu, M., Gothard, F., Miu, C., Lucrările mesei rotunde ECHILIBRE LICHID-VAPORI" 1970—74 (sub tipar).
37. Breban, B., Gothard, F. Rev. Chimie **23,** nr. 12, 1972, p. 749—50.



R. Z. Tudose şi I. Ibănescu*

Aspecte noi în hidrodinamica filmelor subţiri de lichide nenewtoniene

Curgerea unui lichid newtonian sub formă de film subţire pe un perete vertical, plan sau cilindric, a făcut obiectul a numeroase studii experimentale şi teoretice [1—34]. Importanţa practică a curgerii în filme subţiri, pentru procesele de transfer de masă sau de căldură, face ca atenţia cercetătorilor să fie îndreptată şi în prezent asupra aspectelor hidrodinamice care determină intensitatea acestor două procese.

Dacă asupra hidrodinamicii filmelor newtoniene s-au făcut numeroase cercetări, hidrodinamica filmelor de lichide nenewtoniene a fost aproape complet ignorată. La aceste lichide s-a studiat, experimental şi teoretic, dependenţa grosimii filmului de debitul de lichid [35, 36] şi, teoretic, distribuţia vitezei [37] şi stabilitatea filmului [38]. Studiile amintite s-au limitat numai la filmele care curg sub acţiunea gravitaţiei, pe un plan înclinat, în regim laminar. Curgerea cu valuri a filmelor de lichide nenewtoniene şi structura acestora a fost neglijată.

În lucrare, se prezintă cîteva aspecte ale cercetărilor experimentale referitoare la hidrodinamica filmelor subţiri de lichide nenewtoniene. Rezultatele privesc structura filmelor, lungimea de stabilizare a curgerii şi distribuţia frecvenţei valurilor pe suprafaţa de curgere şi pe adîncimea filmului. Analiza acestor rezultate scoate în evidenţă aspecte noi ale hidrodinamicii filmelor subţiri, nesemnalate pînă în prezent în literatură.

Lucrarea face parte dintr-un studiu mai vast al hidrodinamicii filmelor de lichide nenewtoniene, realizat în cadrul Laboratorului de operaţii şi utilaje de la Facultatea de chimie industrială din Iaşi.

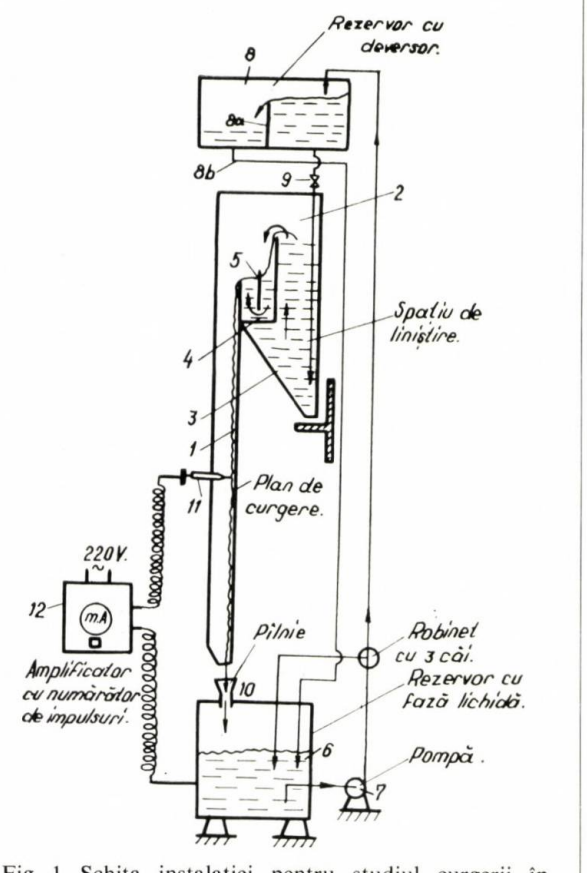


Fig. 1. Schiţa instalaţiei pentru studiul curgerii în filme subţiri

Descrierea instalaţiei şi condiţiile de lucru

În lucrările referitoare la filmele de lichide nenewtoniene [35, 36] s-au folosit jgheaburi de curgere cu lăţimea de 6—7 cm şi lungimea de 60—90 cm. În asemenea instalaţii, efectele de margine pot influenţa apreciabil curgerea cu valuri pe un plan vertical.

Din datele obţinute, în unele cazuri, acţiunea pereţilor laterali ai planului de curgere se extinde pe o lăţime de circa 5 cm. Cei mai mulţi cercetători au făcut măsurătoi i ai parametrilor hidrodinamici numai într-un singur punct al suprafeţei de curgere, ceea ce nu este suficient pentru a trage concluzii cu sferă mare de generalitate.

Plecînd de la aceste constatări, în conceperea instalaţiei s-au avut în vedere următoarele două probleme:

— dimensiunile instalaţiei să fie atît de mari încît să se poată face măsurători de parametri hidrodinamici, în afara zonelor cu efecte marginale, pe o suprafaţă cît mai extinsă;

— realizarea unui dispozitiv care să permită măsurarea parametrilor hidrodinamici pe toată suprafaţa de curgere a filmelor.

Schiţa de ansamblu a instalaţiei folosite în determinările experimentale este dată în figura 1.

Instalaţia se compune dintr-un perete plan, vertical *1*, cu lungimea de 165 cm şi lăţimea de 50 cm. La planul de curgere este anexat un rezervor *2*, de lăţime egală cu a plăcii de curgere şi cu volumul de 70 l. Rezervorul *2* este împărţit în două compartimente, din care unul cu secţiune variabilă *3*, necesar procesului de liniştire a mişcării lichidului spre nivelul de revărsare în compartimentul al doilea. Spaţiul celui de-al doilea compartiment *4* este şi el împărţit în două de către un perete vertical *5*, astfel încît se elimină eventualele turbioane şi valuri rezultate la curgerea peste linia de revărsare din compartimentul unu în compartimentul doi. În acest mod, lichidul ajunge la nivelul de revărsare peste suprafaţa de curgere *1*, după ce, mai întîi, sînt eliminate toate sursele generatoare de perturbaţii, care ar fi putut duce la o distribuţie neuniformă a lichidului pe lăţimea plăcii. Partea instalaţiei descrisă pînă aici este confecţionată din plăci de plexiglas, cu grosimea de 10 mm.

Din instalaţie mai fac parte: un rezervor *6* de preparare şi colectare a lichidului de pe placă, o pompă de recirculare *7*, un rezervor *8* de alimentare a ansamblului ce conţine planul de curgere, prevăzut cu preaplin *8* a şi conductă de scurgere *8* b. Robinetul *9* serveşte la reglarea debitului de alimentare, iar pîlnia *10* la preluarea lichidului de pe placă. Instalaţia mai are sistemul de măsurare al grosimii filmului *11*, ampli-

* Institutul politehnic Iaşi.

ficatorul electromagnetic *12*, dotat cu numărător de impulsuri, necesar înregistrării frecvenței valurilor și o sursă de curent de 220 V.

Toată instalația este prevăzută cu dispozitive de reglare în planurile orizontal și vertical. S-au luat măsurile corespunzătoare de izolare a instalației față de sursele de vibrație.

Pentru studiul variațiilor locale a parametrilor hidrodinamici și a distribuției lor pe toată suprafața planului de curgere, s-a conceput un sistem de măsurare, cu posibilități de deplasare atît în plan vertical, cît și în cel orizontal.

Lichide nenewtoniene folosite în experimentare

Ca lichide nenewtoniene s-au utilizat soluții apoase de carboximetilceluloză (CMC), de concentrație 0,5, 1, 2, 3 și 4%, a căror viscozitate la t = 22°C a variat de la 4 la 400 cP. Aceste soluții au o comportare reologică pseudoplastică și urmează legea puterii Oswald-de-Waele.

Intervalele de variație ale concentrației și viscozității soluțiilor de (CMC) folosite se înscriu în limitele de comportare nenewtoniană date în literatură [35, 36, 39—42]. Comportarea nenewtoniană a soluțiilor de CMC este cu atît mai accentuată, cu cît concentrația este mai mare.

Determinarea viscozității soluțiilor s-a făcut cu viscozimetrul Rheotest 2, cu cilindri coaxiali.

Pentru comparație, s-au efectuat măsurători de parametri hidrodinamici și la un film de apă (comportare newtoniană).

Rezultate experimentale

La curgerea în film subțire a lichidelor nenewtoniene se disting, în toate cazurile, pe suprafața filmului, trei zone:

1. La partea superioară, de la marginea de deversare, o zonă de stabilizare a curgerii lipsită de valuri.

2. O zonă de tranziție în care apar valuri ordonate ce cuprind toată lățimea plăcii. Aceste valuri, se poate aprecia că sînt de formă sinusoidală.

3. Zona curgerii stabilizate cu valuri cuprinde restul suprafeței de curgere. În această zonă, valurile au o structură dezordonată.

Această structură a filmelor este mai greu de diferențiat în cazul lichidelor newtoniene. La lichidele nenewtoniene, a căror viscozitate este mare, curgerea are loc cu o viteză mai mică și structura filmului poate fi mult mai ușor vizualizată. Diferențierea acestor trei zone se va face cantitativ și în cele ce urmează, pe baza măsurătorilor de frecvență a valurilor.

Apariția valurilor

Pentru determinarea locului de apariție a valurilor s-au făcut măsurători ale frecvenței pe direcția de curgere. Drept lungime de stabilizare a filmului cu valuri s-a considerat distanța de la nivelul de intrare al lichidului pe suprafața de curgere și nivelul la care indicatorul de frecvență arată primul impuls.

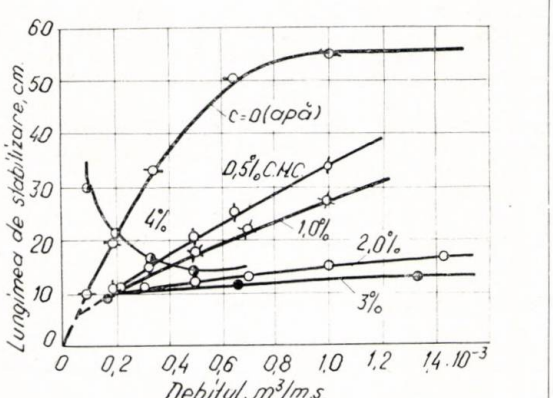


Fig. 2. Variația lungimii de stabilizare a filmului cu valuri funcție de debit

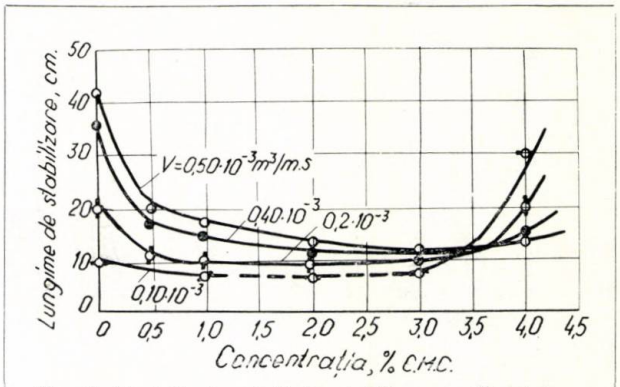


Fig. 3. Variația lungimii de stabilizare a filmului cu valuri funcție de concentrație

Încercările experimentale s-au făcut pe un domeniu de variație al debitului cuprins între $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ și $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m³/ms. Rezultatele obținute sînt reprezentate în figurile 2 și 3.

Din figura 2 se observă că, pînă la concentrația de 3% CMC, ceea ce corespunde la o viscozitate de aproximativ 250 cP, lungimea de stabilizare a filmului cu valuri crește o dată cu debitul. Deosebit pare faptul că la c = 4% CMC (soluția cu viscozitate cea mai mare, circa 400 cP), lungimea de stabilizare a filmului cu valuri nu mai urmează o lege de creștere ci, dimpotrivă, una de scădere o dată cu creșterea debitului. Dacă se ia în considerare că la c = 3% CMC panta liniei de variație a lungimii de stabilizare a filmului cu valuri este foarte apropiată de zero și că această pantă a scăzut de la c = 0 spre c = 3% CMC (vezi fig. 3), atunci se poate intui că la o concentrație cuprinsă între 3 și 4% CMC, panta va deveni egală cu zero, trecînd, după aceea, la valori negative, așa cum s-a obținut pentru c = 4% CMC.

Filmul de soluție cu c = 4% CMC are o grosime mult mai mare în comparație cu grosimea filmelor de soluție cu c < 4% CMC. Deci, el conține o masă mare de lichid în curgere. Forțele de frecare de lîngă perete acționează determinant numai pe o porțiune din grosimea filmului, egală cu grosimea substratului laminar, iar restul masei de lichid aflată în filmul de curgere, sub acțiunea tensiunii superficiale, care acționează ca o membrană elastică, are posibilitatea să se onduleze după o distanță mai mică față de nivelul de deversare. Conform teoriei lui B e n j a m i n [16, 17], numai la suprafața lichidelor care au tensiune superficială pot să apară fenomene de instabilitate, respectiv de ondulare a filmului. Soluțiile de CMC folosite au avut tensiunea superficială cuprinsă între 73,5 J/m², pentru c = 0,5% CMC și 90 J/m², pentru c = 4% CMC, la t = 22°C.

Curbele din figura 3 arată că, într-adevăr, lungimea de stabilizare a filmului cu valuri scade cu creșterea concentrației, pînă la c = 3% CMC, de unde începe să crească o dată cu mărirea concentrației pentru debite mai mari de $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ m²/ms. Lungimea minimă este cuprinsă între c = 3 și 4% CMC. La $V = 0{,}2 \cdot 10^{-3}$ m³/ms, lungimea de stabilizare a filmului se menține constantă pentru c = 1—3% CMC, iar la $V < 0{,}2 \cdot 10^{-3}$ m³/ms valorile de minim devin incerte (linia din fig. 4 trasată întrerupt).

În concluzie, lungimea de apariție a valurilor, respectiv de stabilizare a filmului cu valori, variază atît cu debitul, cît și cu concentrația soluțiilor, de la 10 la 55 cm (s-au obținut 55 cm la c = 0% CMC). Sensul de variație cu debitul este de creștere pînă la c = 3% CMC și descreștere pentru c = 4% CMC, iar cu concentrația, de descreștere pînă la c = 3% CMC și creștere pentru c > 3% CMC.

Frecvența valurilor

Cercetările lui B r a u e r [43] și ale lui H o r n [44] au arătat că frecvența valurilor la lichidele newtoniene variază după o curbă ce prezintă un maximum la o anumită valoare a grosimii filmului. Încercările noastre au demonstrat că și la lichidele nenewtoniene se obțin aceleași profile de variație ale frecvenței valurilor pe grosimea filmului (fig. 4).

Studii referitoare la modul de distribuție al frecvenței valorilor, în lungul direcției de curgere a filmului atît la

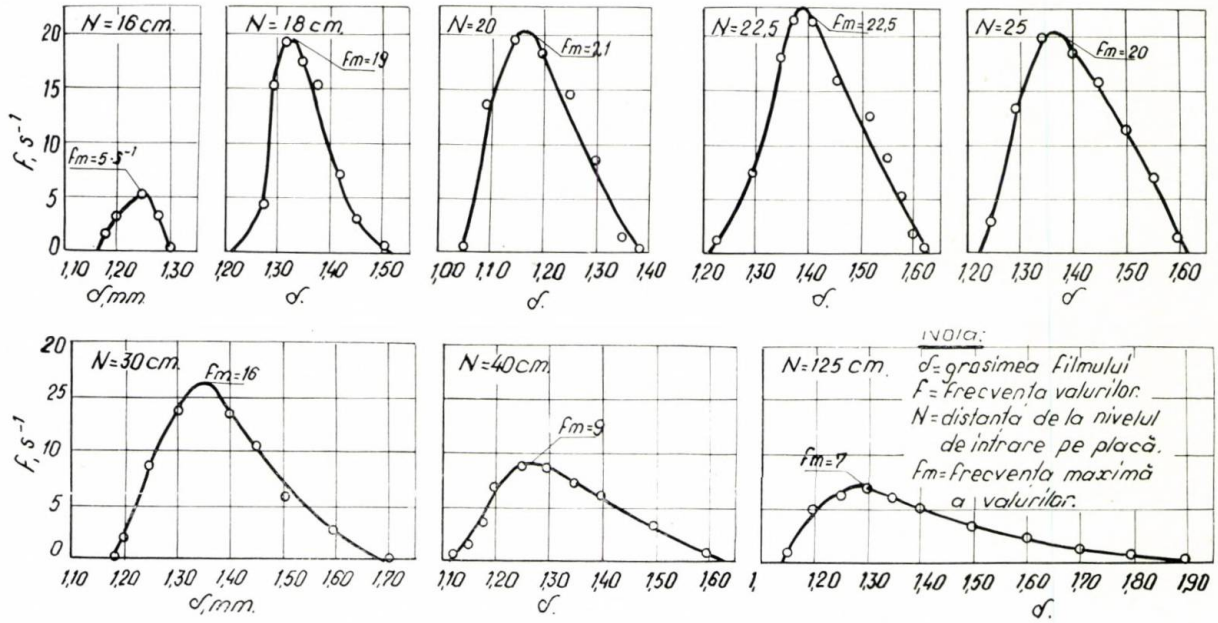


Fig. 4. Variația frecvenței valurilor, funcție de grosimea filmului, pentru c = 0,5% CMC, la diverse distanțe față de nivelul de intrare al lichidului pe suprafața de curgere și V = $0,33 \cdot 10^{-3}$ m^3/ms.

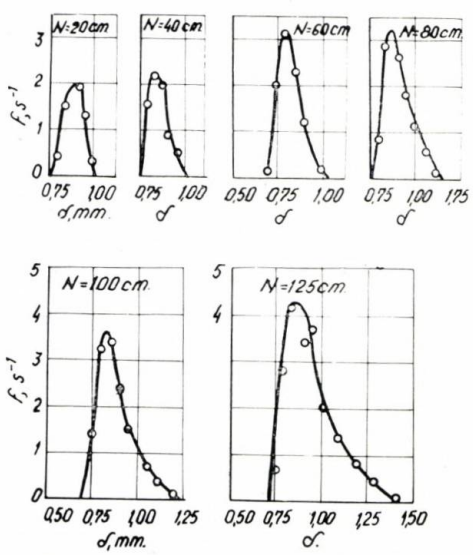


Fig. 5. Variația frecvenței valurilor, pentru apă, funcție de grosimea filmului, la diverse distanțe față de nivelul de intrare al lichidului pe planul de curgere și V = 0,16 m^3/ms.

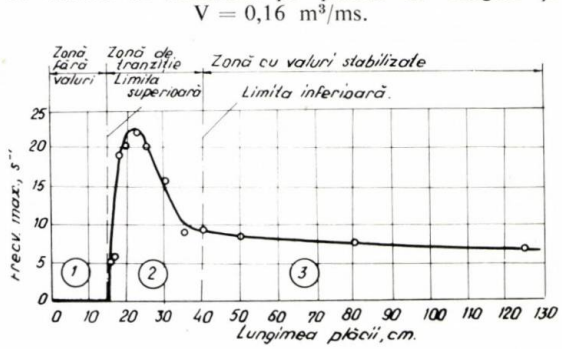


Fig. 6. Variația frecvenței maxime în lungul planului de curgere pentru c = 0,5 CMC și V = $0,33 \cdot 10^{-3}$ m^3/ms.

lichide newtoniene cît și nenewtoniene, nu există. De aceea, s-a întreprins un astfel de studiu, care a evidențiat un aspect deosebit la filmele nenewtoniene față de cele newtoniene, cu privire la modul de variație al valorilor frecvenței în lungul filmului.

Pentru aceasta, s-a măsurat frecvența valurilor pe toată lungimea de curgere a filmului, la diverse distanțe de marginile laterale, inclusiv la axul planului de existență al filmului. Din numărul mare de măsurători, o mică parte, de la c = 0,5% CMC, este dată în figura 4 și pentru apă, în figura 5. Rezultate similare s-au obținut și la restul soluțiilor de CMC.

Din figurile 4 și 5 se observă că profilul frecvenței funcție de grosimea filmului urmează aceeași lege de variație pe toată lungimea de curgere. Ceea ce se schimbă de la un nivel la altul, față de linia de intrare pe planul de curgere, este valoarea frecvenței maxime. La lichidele nenewtoniene, imediat după apariția valurilor, frecvența lor începe să ia valori din ce în ce mai mari în punctele de maximum, pînă la o anumită distanță față de nivelul de revărsare pe suprafața de curgere (în fig. 4, N = 16 — N = 22,5 cm), după care începe o ușoară scădere (N = 22,5 — N = 125 cm din fig. 4).

La lichidele newtoniene (apă), frecvența maximă suferă numai un proces de creștere rapidă, în zona de formare a valurilor și unul de creștere foarte lentă, în restul suprafeței (v. fig. 5, N = 125 cm).

Selectînd numai valorile maxime ale frecvenței, pe toată lungimea de curgere a lichidelor nenewtoniene și reprezentîndu-le grafic, rezultă curbe de forma celei din figura 6.

Modul de variație al frecvenței maxime din figura 6 arată că structura filmului cu valuri se schimbă continuu în lungul direcției de curgere. Se disting trei zone, și anume: prima zonă 1, fără valuri, zona a doua, cu variație mare a frecvenței maxime, numită zonă de tranziție sau zonă intermediară 2 și zona a treia 3, în care frecvența maximă suferă o ușoară scădere. Zona a treia, din cauza variației foarte mici a frecvenței (practic, frecvența maximă rămîne constantă), a fost denumită zonă cu valuri stabilizate.

Variația mărimii zonelor de curgere

Mărimea celor trei zone variază atît funcție de debit, cît și funcție de concentrație, respectiv de gradul de comportare nenewtoniană al soluțiilor. În figurile 7—11 sînt reprezentate limitele de variație ale zonei intermediare, funcție de debit (reprezentările sînt făcute în sensul de curgere al filmului).

Așa cum rezultă din figurile 7—11, întinderea zonei de tranziție crește continuu, funcție de debit. Limita superioară

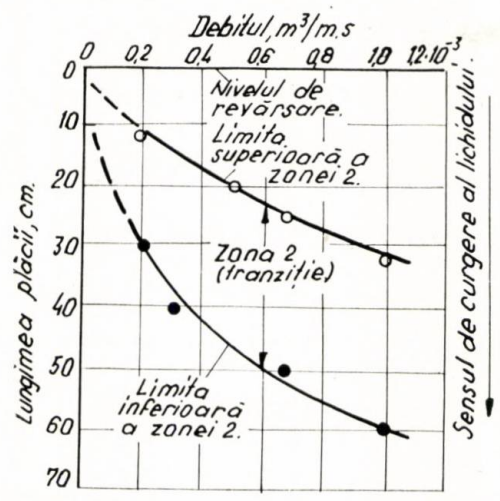


Fig. 7. Limitele de variație ale zonei de tranziție pentru c = 0,5% CMC.

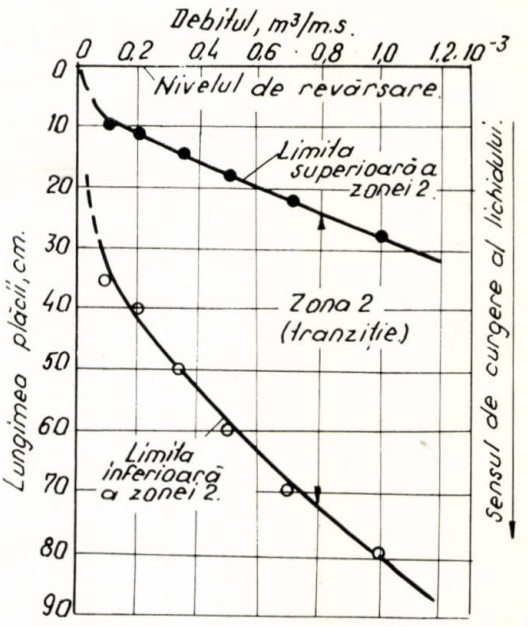


Fig. 9. Limitele de variație ale zonei de tranziție pentru c = 2% CMC.

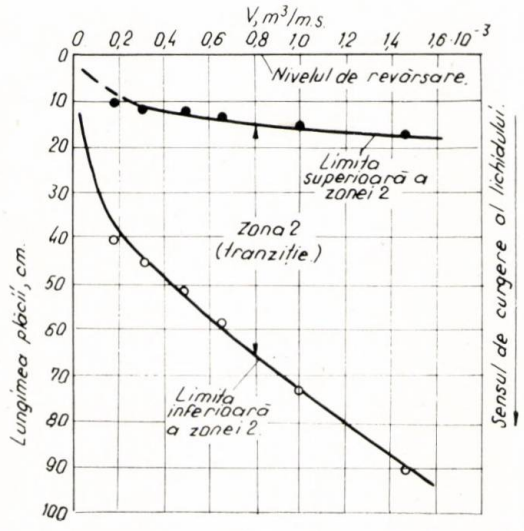


Fig. 8. Limitele de variație ale zonei de tranziție pentru c = 1% CMC.

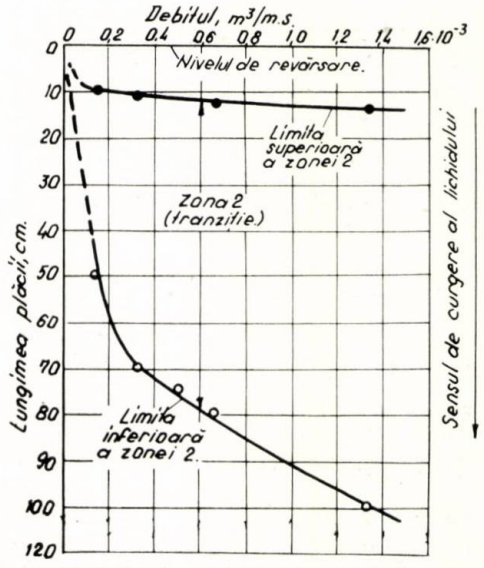


Fig. 10. Limitele de variație ale zonei de tranziție pentru c = 3% CMC.

a acestei zone devine din ce în ce mai mică de la o concentrație la alta, iar limita inferioară din ce în ce mai mare, rezultînd astfel o suprafață crescătoare pentru zona respectivă.

Limitele de variație ale zonei sînt cuprinse între 20 cm la $V = 0{,}20 \cdot 10^{-3}$ m³/ms și c = 0,5% CMC și 86 cm la $V = 1{,}33 \cdot 10^{-3}$ m³/ms, pentru c = 3% CMC și $V = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ m³/ms pentru c = 4% CMC. Sensul de variație este același pentru toate soluțiile cu excepția celei de 4% CMC, unde se constată o creștere a zonei intermediare numai pentru $V > 0{,}20 \cdot 10^{-3}$ m³/ms și o scădere pentru $V < 0{,}20 \cdot 10^{-3}$ m³/ms (v. fig. 11). Natural, o dată cu variația mărimii zonei de tranziție, se schimbă și valoarea celorlalte două zone.

O reprezentare sintetică a variației lungimii zonei de tranziție, funcție de debit, este dată în figura 12, iar funcție de concentrație, în figura 13.

Concentrația are și ea ca efect creșterea continuă a zonei intermediare pînă la $V = 0{,}20 \cdot 10^{-3}$ m³/ms, debit la care curba de variație are un maximum pentru c = 3% CMC. O ușoară tendință de scădere lasă să se întrevadă și curba pentru $V = 0{,}40 \cdot 10^{-3}$ m³/ms, ceea ce permite să se considere că $V = 0{,}40 \cdot 10^{-3}$ m³/ms reprezintă debitul critic de trecere de la variația pur ascendentă a zonei intermediare, la o variație cu schimbare de sens, mai întîi crescătoare și apoi descrescătoare.

În cazul lichidelor newtoniene (apă), s-au obținut tot trei zone: una fără valuri, una de creștere rapidă a frecvenței maxime și una de valoare aproximativ constantă pe toată lungimea de curgere. Acest lucru rezultă din figura 14, în care se arată variația frecvenței maxime pe direcția de curgere, la diverse debite.

Față de filmele lichidelor nenewtoniene, unde zona a doua este caracterizată printr-o variație a frecvenței maxime după o curbă cu punct de maximum (fig. 6), la cele newtoniene variația valorilor maxime ale frecvenței nu mai trece printr-un maximum, respectiv nu mai prezintă ramura des-

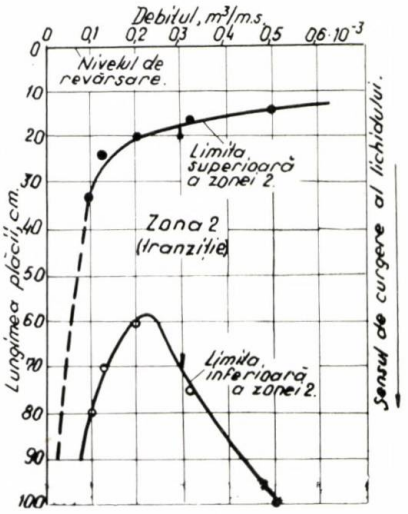


Fig. 11. Limitele de variație ale zonei de tranziție pentru c = 4% CMC

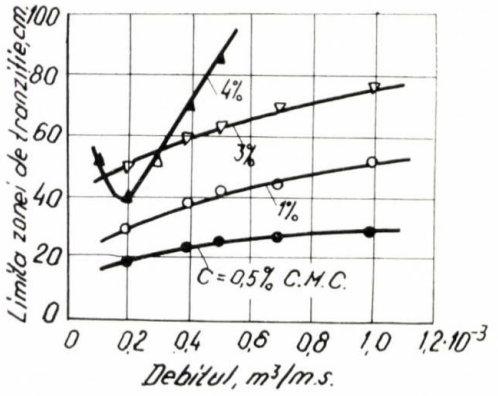


Fig. 12. Variația lungimii zonei de tranziție funcție de debit

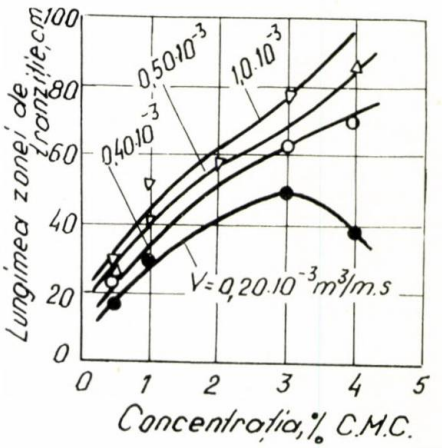


Fig. 13. Variația lungimii zonei de tranziție funcție de concentrație

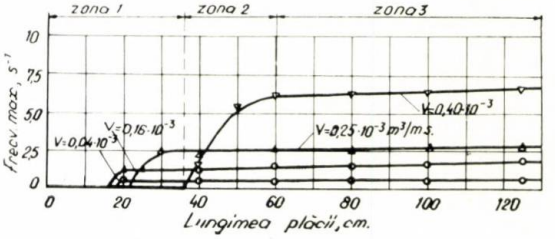


Fig. 14. Variația frecvenței maxime în lungul plăcii de curgere, pentru apă

cendentă a frecvenței maxime, care face trecerea de la zona a doua la zona a treia. Lipsa maximului nu pune la îndoială existența celor trei zone la lichidele newtoniene. Ele apar la fel de distincte, așa cum rezultă și din figura 14, pentru $V = 0{,}40 \cdot 10^{-3}$ m³/ms.

Importanța relativă a zonelor de curgere în procesele de transfer

Mărimea zonelor de curgere a filmelor subțiri, așa cum s-a arătat, depinde de debitul și concentrația soluțiilor, încît la interpretarea rezultatelor de la operațiile de transfer de masă și de căldură, trebuie avut în vedere că valorile coeficienților individuali de transfer joacă un rol important în valorile medii ale coeficienților globali. În zona în care suprafața filmului este lipsită de valuri, așa cum se știe, procesele de transfer de căldură și de masă sînt mai puțin intense decît în zona cu valuri. Este normal ca întinderea acestei zone să ocupe un procent cît mai mic din suprafața totală a filmului.

Analiza datelor experimentale, reprezentate în figurile 7—11, arată că zona fără valuri crește, funcție de debit și scade, funcție de concentrație. Zona intermediară, care are frecvența cea mai mare, crește cu debitul și concentrația. Este de așteptat ca procesele de transfer de masă și de căldură să se petreacă cu intensitatea cea mai ridicată în această zonă, deoarece suprafața filmului este mai ondulată și oferă o interfață gaz-lichid mărită. Apoi, tot în această zonă a planului de curgere se creează, datorită valurilor, un grad de amestecare mai bun, atît în faza lichidă, cît și în stratul de gaz adiacent interfeței. Valorile medii ale coeficienților individuali de transfer devin o funcție de compoziția zonală a suprafeței filmului. Ele se vor apropia mai mult de valorile corespunzătoare zonei celei mai extinse. Variația valorilor experimentale, uneori destul de mari, ale coeficienților individuali de transfer se explică parțial și prin variația mărimii zonelor de curgere. Pe o suprafață la care lungimea, pe direcția de curgere a lichidului, este egală cu suma lungimilor primelor două zone, coeficienții individuali de transfer vor avea valori medii diferite de cei care s-ar obține pe o placă de suprafață egală, dar confecționată și așezată astfel, încît suma celor două zone să fie mai mică sau mai mare decît lungimea totală a plăcii.

Procentual, raportul celor trei zone se schimbă atît funcție de debit și concentrație, cît și de forma și poziția plăcii. Un calcul procentual, făcut pentru suprafața și poziția plăcii folosite, arată că zona a doua variază în limite destul de mari, și anume, ea crește de la 11 la 29% pentru $V = 0{,}20 \cdot 10^{-3}$ m³/ms și de la 18 la 50% la $V = 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ m³/ms, în timp ce zona a treia scade, pentru aceleași limite de variație ale debitului, de la 83 la 65% și, respectiv, de la 64 la 43%.

Dacă poziția plăcii s-ar schimba, astfel încît curgerea filmului de lichid să se facă după direcția laturii mai mici (1 = 0,50 în loc de 1,65 m), atunci și repartiția procentuală a zonelor s-ar schimba în favoarea zonelor unu și doi și în defavoarea zonei a treia. O schimbare similară rezultă și dacă aceeași suprafață ar lua forma unui patrat.

Cele de mai sus sugerează ideea că, în studiul coeficienților de transfer de masă și căldură, trebuie avut în vedere un anumit raport optim, între lungimea corespunzătoare direcției de curgere și lățimea plăcii, astfel ca valoarea coeficienților de transfer să fie maximă. Evident că raportul optim trebuie să țină cont și de condițiile impuse de realizarea practică a aparatelor la scară industrială. Studii ulterioare de transfer de căldură și de masă vor stabili, desigur, domeniul de valori optime ale raportului menționat.

Concluzii

În lucrare, s-a studiat curgerea în filme subțiri, cu valori, a lichidelor cu comportare nenewtoniană, pe un perete plan, vertical, neted.

Ca lichide nenewtoniene s-au folosit soluții apoase de carboximetilceluloză (CMC), a căror concentrație a variat

de la 0,5 la 4% CMC, respectiv viscozitatea de la 4—400 cP.

În urma studiului distribuției frecvenței valurilor pe grosimea filmului și a frecvenței maxime în lungul direcției de curgere, s-a constatat că, pe suprafața de curgere există, din punct de vedere hidrodinamic, trei zone, și anume: o zonă fără valuri (zona de stabilizare a filmului cu valuri), o zonă cu valuri de frecvență mare (zona de tranziție) și o a treia zonă (zona cu valuri stabilizate), în care frecvența valurilor este mai mică decît la zona a doua și care se menține aproximativ constantă pe restul plăcii de curgere. Suprafața de curgere se împarte în același număr de zone și la lichidele newtoniene, cu deosebirea că profilul de variație a frecvenței maxime, în lungul direcției de curgere, nu este total identic cu cel de la lichidele nenewtoniene.

Profilul frecvenței pe grosimea filmului a fost același pentru ambele categorii de lichide.

În final, se discută variația mărimii zonelor, funcție de debitul și concentrația soluțiilor, precum și influența lor asupra coeficienților de transfer de căldură și de masă, funcție de forma și poziția planului de curgere.

Bibliografie

1. Kapița, P. L., J.E.T.T., **18,** nr. 1, 1948, p. 3 și p. 19.
2. Jones, L. O., Whitaker, S., A. I. Ch. E. J., **12,** nr. 3, 1966, p. 525.
3. Anshus, E. B. și Garen, L. S., A.I.Ch.E.J., **12,** nr. 5, 1966, p. 1004.
4. Massot, C., Irani, F. și Lightffout, N. E., A.I.Ch.E.J., **12,** nr. 3, 1966, p. 445.
5. Ludviksson, V. și Lightfoot, N. E., A.I.Ch.E.J., **14,** nr. 4, 1968, p. 620.
6. Davies, T. și Warner, V. K., Chem. Eng. Sci., **24,** nr. 2, 1969 p. 431.
7. Wraag, A. A. și Einarson, A., Chem. Eng. Sci., **25,** nr. 1, 1970, p. 67.
8. Oliver, R. D. și Atherinos, E. T., Chem. Eng. Sci., **23,** nr. 6, 1968, p. 525.
9. Agraval, J. P., A.i.Ch.E.J., **13,** nr. 5, 1967, p. 1030.
10. Mica, V., Grim, I. și Moravcec, P., Chem. Eng. Sci., **23,** nr. 4, 1970, p. 739.
11. Tailby, R. S. și Portalski, S., Chem. Eng. Sci., **16,** nr. 4, 1962, p. 283.
12. Fulford, D. G., Advances în Chemical Enginering, **5,** 1964.
13. Whitaker, S. și Jones, O. E., A.I.Ch.E.J., **12,** nr. 3, 1966, p. 421.
14. Whitaker, S., I.E.C. Fundam., **3,** nr. 2, 1964, p. 132.
15. Brian, T. L. P., Chem. Eng. Sci., **23,** nr. 12, 1968, p. 1513.
16. Benjamin, T. B., Fluid. Mech., **2,** 1957, p. 554.
17. Benjamin, T. B., ibid., **10,** 1961, p. 401.
18. Tailby, S. R. și Portalski, S., Trans, Inst. Chem. Engrs., **38,** 1960, p. 324.
19. Brian, P. L., Vivian, J. E. și Mathistos, D. C., A. I. Ch.E.j., **13,** nr. 28, 1967.
20. Jakson, M. L., A.I.Ch.E.J., **1,** 1955, p. 231.
21. Brian, P. L. T., Chem. Eng. Sci., **23,** 12, 1968, p. 1513.
22. Dukler, A. A. și. Berghelin, C. P., Chem. Eng. Progr., **48,** 1952. p. 557.
23. Portalski, S., A.I.Ch.E.J., **10,** 4, 1964, p. 584 și 597.
24. Săveanu, T., Ibănescu, I. și Vasiliu, M., Bul. Inst. Politeh. Iași, **VIII** (XII), 3—4, 1962, p. 129.
25. Săveanu, T., Ibănescu, I. și Vasiliu, M., Rev de Chimie, **13,** 10, 1962.
26. Ibănescu, I. și Tudose, R., Rev. de Chimie, **23,** nr. 2, 1972, p. 114.
27. Portalski, S. și Clegg, J. A., Chem. Eng. Sci., **26,** nr. 6, 1971, p. 773.
28. Narasunhan, V. T. și Davis, J. E., Ind. Eng. Chem. Fundam. **11,** nr. 4, 1972, p. 491.
29. Anshus, E. B., Ind. Eng. Chem. Fundam., **11,** nr. 4, 1972, p. 502.
30. Cerro, L. R. și Whitaker, S., Chem. Eng. Sci., **6,** 6, 1971, p. 785.
31. Lin, P. S., A. I. Ch. E. J., **16,** nr. 2, 1970, p. 375.
32. Mudge, K. L. și Heideger, J. W., A. I. Ch. E. J., **16,** nr. 4, 1970, p. 602.
33. Portalski, S. și Clleg, J. A., Chem. Eng. Sci., **27,** nr. 6, 1972, p. 1257.
34. Levici, G. V., Hidrodinamica fizico-chimică, Moscova, ed. II-a, 1959.
35. Astarita, G., Aarrucci, B. și Palumbo, G., Ind. Eng. Chem. Fundam., **3,** nr. 4, 1964, p. 333.
36. Therien, N., Coupal, B. și Corneille, J., The Canadian journal of Chem. Eng. **4,** 1970, p. 17
37. Biermann, M., Rheol. Acta, **7,** nr. 8, 1968, p. 138.
38. Jih, S. H., The Physics of Fluids, **8,** nr. 7, 1965, p. 1257.
39. Rajinder, K. și Yellamraju, S., Ind. Eng. Chem. Fundam., **11,** nr. 3. 1972.
40. Wasan, D. T., Lynch, M. A. și Chad, K. J., A.I.Ch.E.J. 18. 5. 1972.
41. Fica, Cornelia. Emulsii și suspensii farmaceutice, Ed. medicală, Buc. 1973, p. 289—295.
42. Bird, R. B., Stewart, W. E. și Lightfoot, E. N., Transport Phenomena, New York, 1965, p. 13.
43. Brauer, H., V.D.I. Forschungsh., 457, 1956.
44. Horn, K. R., Messungen zum Wärme und Stoffübergang am Rieselfilm, Karlsruhe, 1969 (dizertație).

Gh. Iordache*

CONTRIBUȚII LA CALCULUL DEBITULUI MAȘINII DE EXTRUDERE CU DISC, TIP CON-PLACĂ

Prelucrarea materialelor termoplastice pe mașini de extrudere convențională ridică o serie de probleme, atît din punct de vedere teoretic, cît și practic, probleme care încă nu au fost rezolvate în totalitate. Prelucrarea se face, în mare măsură, pe baza încercărilor și experienței cîștigate, deoarece se cunoaște ce se introduce și ce rezultă din mașină, dar nu se cunoaște complet ce fenomene au loc pe parcurs (metoda black box). Aceasta a făcut ca, pe lîngă continuarea cercetărilor pentru rezolvarea problemelor legate de mașina de extrudere cu melc, să se caute și alte metode de obținere, în mod continuu, a produselor din materiale termoplastice. Printre aceste încercări, pot fi amintite: valțul-extruder [1, 2], extruderul cu platou de plastifiere [3, 4], mixtruderul [5—7], extruderul cu disc [8—12] etc.

Dintre aceste încercări, rezultate încurajatoare a dat extruderul cu disc, care mai poate fi întîlnit sub numele de extruder Weissenberg.

Succesul acestuia se bazează pe avantajele pe care le are asupra extruderului convențional, printre care cele mai importante sînt: efect puternic de omogenizare, construcție simplă, timp de retenție a materialului redus (de 3—4 ori mai redus decît în mașina cu melc), gabarit mai mic (aproximativ de 4—5 ori) [11, 13—17] etc. Dezavantajul principal al acestui tip de mașină este presiunea relativ scăzută a materialului prelucrat, maximum 20×10^4 daN/m^2 [11, 14, 17]. În ultimul timp, însă chiar și acest dezavantaj a fost înlăturat prin combinarea mașinii cu disc, cu un melc scurt sau cu o pompă cu roți dințate, obținîndu-se în primul caz, o presiune de $(35—100) \times 10^4$ daN/m^2 [14], iar în cel de-al doilea caz, 300×10^4 daN/m^2 [18].

Mașina de extrudere cu disc se bazează pe dezvoltarea eforturilor unitare normale, ca însoțitoare ale eforturilor unitare de forfecare în fluidele vîscoelastice, dintre care fac parte și topiturile de polimeri. Dezvoltarea eforturilor unitare normale a putut fi explicată, pentru prima oară, pe baza ipotezei lui Weissenberg [19].

Cu toate că de la ideea aplicării efectului Weissenberg pentru extruderea materialelor termoplastice au trecut mai bine de 14 ani, primul patent al unui astfel de utilaj fiind obținut în anul 1959 [8], din punct de vedere teoretic mașina este departe de a fi elucidată.

În prezent, practica a devansat teoria, fiind stabilit că aceste mașini sînt utile pentru granularea și colorarea materialelor termoplastice și extruderea de furtunuri și profiluri cu secțiune simplă [11, 13, 20, 21].

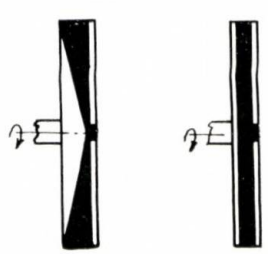


Fig. 1. Schema sistemelor con-placă și placă-placă.

De asemenea, mașina de extrudere cu disc dă rezultate bune ca agregat de plastifiere pentru mașina de injecție [15, 22—24].

Din punct de vedere teoretic, deși există unele încercări de calcul [25—32] și unele relații empirice [20, 21], nu se poate vorbi de rezultate concrete, utile pentru proiectare. Aceasta cu atît mai mult, cu cît eforturile unitare normale nu sînt, încă, oglindite în relațiile de calcul al diferiților parametri ai operației de extrudere cu disc (debit, presiune, consum de putere etc.).

Dintre aceștia, debitul mașinii de extrudere cu disc — caracterizînd funcția ei productivă — a făcut obiectul unor numeroase investigații teoretice și experimentale. Pe cale experimentală, s-au stabilit principalii parametri de care depinde debitul acestui utilaj, aceștia fiind [12, 33]: diametrul rotorului, profilul și mărimea fantei dintre stator și rotor, diametrul orificiului de ieșire, turația rotorului, temperatura suprafeței rotorului și statorului, profilul discului. În schimb, relațiile teoretice obținute nu pot fi practic folosite, deoarece conțin fie un parametru ce nu poate fi determinat [26—28], fie funcții care ar putea fi cu greu stabilite [18]. Se mai cunosc și o serie de relații empirice, care, însă, iau în considerare doar un număr restrîns de parametri și, deci, au valabilitate limitată [20, 21, 34]. Dintre acestea singura care ține seamă de eforturile unitare normale este lucrarea lui Kotcerov și colaboratorii [18], celelalte neluîndu-le în considerare, deși acestea sînt cauza curgerii centripete.

Determinarea vitezei de deplasare a materialului în jocul dintre rotor și stator

Este cunoscut faptul că, în cazul mașinii de extrudere cu disc, există două tipuri de disc, principial diferite (fig. 1). În cazul în care discul are suprafață plană, reopantă în fanta dintre disc și stator este variabilă, în timp ce în al doilea caz, în care discul are o suprafață ușor conică, cu un unghi între suprafețele conului și statorului pînă la maximum 4°, reopanta poate fi considerată constantă [34, 35]. Această lucrare se va ocupa de acest ultim caz.

Starea de eforturi unitare dintr-un material este reflectată de tensorul eforturilor unitare, care, exprimat în coordonate cilindrice, are următoarea formă [34]:

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{\theta\theta} & \tau_{\theta z} & \tau_{\theta r} \\ \tau_{z\theta} & \tau_{zz} & \tau_{zr} \\ \tau_{r\theta} & \tau_{rz} & \tau_{rr} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Componentele tensorului eforturilor unitare au următoarele expresii:

$$\tau_{rr} = -\eta_a \left[2 \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{2}{3} (\nabla v) \right]; \quad (2)$$

$$\tau_{\theta\theta} = -\eta_a \left[2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right) - \frac{2}{3} (\nabla \overline{v}) \right]; \quad (3)$$

$$\tau_{zz} = -\eta_a \left[2 \frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3} (\nabla \overline{v}) \right]; \quad (4)$$

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = -\eta_a \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right]; \quad (5)$$

* Institutul politehnic — București

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = -\eta_a \left[\frac{\partial v_\theta}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} \right]; \quad (6)$$

$$\tau_{zr} = \tau_{rz} - = \eta_a \left[\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right]; \quad (7)$$

în care:

$$(\nabla \bar{v}) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (8)$$

şi:

$$\eta_a = m \left| \sqrt{\frac{1}{2} (\bar{\bar{\Delta}} : \bar{\bar{\Delta}})} \right|^{\nu-1} \quad (9)$$

unde:

$$(\bar{\bar{\Delta}} : \bar{\bar{\Delta}}) = 2 \left[\left(\frac{\partial v_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_z}{\partial z} \right)^2 \right] +$$

$$+ \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right]^2 + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right]^2 +$$

$$+ \left[\frac{\partial v_r}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial r} \right]^2 - \frac{2}{3} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r v_r \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right]^2 \quad (10)$$

În cazul curgerii unidirecţionale [34]:

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = \tau_{zr} = \tau_{rz} = 0. \quad (11)$$

Dacă curgerea este unidirecţională şi fluidul este pseudoplastic, ca, de exemplu, topiturile de polimeri, pentru viscozitatea aparentă poate fi folosită relaţia empirică [36]:

$$\eta_a = m \mathfrak{R}^{\nu-1}. \quad (12)$$

Pe de altă parte, se observă faptul că semnificaţie reologică au doar trei mărimi [34]; acestea sînt: efortul unitar de forfecare, $\tau_{z\theta}$ şi, prima şi a doua diferenţă de eforturi unitare normale, $\tau_{\theta\theta} - \tau_{zz}$ şi $\tau_{zz} - \tau_{rr}$.

Pentru a determina debitul, trebuie să se cunoască viteza de transport al materialului. În cazul considerat, materialul se deplasează de la periferie spre centru, după o spirală cu lungimea desfăşurată, mare (fig. 2), deoarece $v_\theta \gg v_r$ [18]. Se va face ipoteza că v_z nu participă la realizarea debitului; această componentă dă naştere doar unei „curgeri transversale", ceea ce, de altfel, s-a constatat şi experimental [18].

Expresiile celor două diferenţe ale componentelor normale se obţin prin scăderea membru cu membru în relaţiile (4) şi (2), respectiv (3) şi (4).

Efectuînd operaţiile se obţine:

$$\tau_{\theta\theta} - \tau_{zz} = -2\eta_a \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r} \right); \quad (13)$$

$$\tau_{zz} - \tau_{rr} = 2\eta_a \frac{\partial v_r}{\partial r}, \quad (14)$$

în care a fost neglijată derivata componentei v_z conform ipotezei anterioare.

Pentru integrarea relaţiilor (13) şi (14) se va ţine seamă de faptul că, pentru cele două diferenţe ale componentelor normale, s-au formulat relaţii empirice, asemănătoare cu relaţia Ostwald-de Waele, pentru componenta de forfecare [34, 37, 38]. Aceste relaţii sînt:

$$\tau_{\theta\theta} - \tau_{zz} = \alpha \mathfrak{R}^\beta; \quad (15)$$

$$\tau_{zz} - \tau_{rr} = \alpha^\star \mathfrak{R}^{\beta^\star}, \quad (16)$$

în care α, β, $\alpha^\star$, $\beta^\star$ sînt constante în aceleaşi condiţii ca şi constantele din relaţia Ostwald-de Waele.

Din expresiile (14) şi (16) şi ţinînd seamă de relaţia (12), se obţine:

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} = \frac{\alpha^\star}{2m} \mathfrak{R}^{\beta^\star - \nu + 1}. \quad (17)$$

Reopanta aparentă este constantă în sistemul con-placă considerat şi are expresia [34, 35]:

$$\mathfrak{R} \approx \frac{\omega}{\Delta\varphi} = \text{constant}. \quad (18)$$

Introducînd expresia (18) în relaţia (17) şi integrînd, între limitele R şi O, se obţine:

$$v_r = -\frac{\alpha^\star}{2m} \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{\beta^\star - \nu + 1} R. \quad (19)$$

Semnul minus al componentei v_r arată că mişcarea se face în sens invers axei r, adică de la exterior către interior, lucru dealtfel cunoscut. S-a considerat, pentru viteza radială, limita inferioară zero şi nu r_o, pentru că mişcarea topiturii continuă pînă în centrul discului.

Introducînd expresia vitezei relative în relaţia (13) şi ţinînd seamă de relaţiile (15), (12) şi (18), în final rezultă:

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} = \frac{\alpha^\star}{2m} \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{\beta^\star - \nu + 1} R - \frac{\alpha}{2m} \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{\beta - \nu + 1} r. \quad (20)$$

Integrînd între limitele 0 şi 2π, se obţine:

$$v_\theta = \frac{\pi}{m} \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{1-\nu} \left[\alpha^\star \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{\beta^\star} R - \alpha \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{\beta} r \right]. \quad (21)$$

Cunoscînd componentele v_r şi v_θ ale vitezei, se poate determina viteza de transport al materialului, conform relaţiei:

$$v_{tr} = \left(v_r^2 + v_\theta^2 \right)^{1/2}. \quad (22)$$

După înlocuirile respective în relaţia (22), rezultă:

$$v_{tr} = \left[\frac{\pi^2 \alpha^2}{m^2} \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{2(\beta - \nu + 1)} r^2 - \right.$$

$$- \frac{2\pi^2 \alpha\alpha^\star}{m^2} \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{\beta^\star + \beta + 2(1=\nu)} Rr + \quad (22')$$

$$\left. + \frac{\alpha^{\star 2}}{4m^2} \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{2(\beta^\star - \nu + 1)} (4\pi^2 + 1) R^2 \right]^{1/2}.$$

Se observă că expresia vitezei de transport poate fi scrisă sub forma:

$$v_{t_r} = (ar^2 - br + c)^{1/2}, \quad (23)$$

deoarece, în afara variabilei r, toate celelalte mărimi sînt constante, pentru un caz dat.

Determinarea relaţiei de calcul al debitului maşinii de extrudere cu disc, tip con-placă

Relaţia generală pentru debitul de topitură din fantă are expresia:

$$Q = H_{\text{med}} \int_R^{r_0} v_{t_r} \, dr, \quad (24)$$

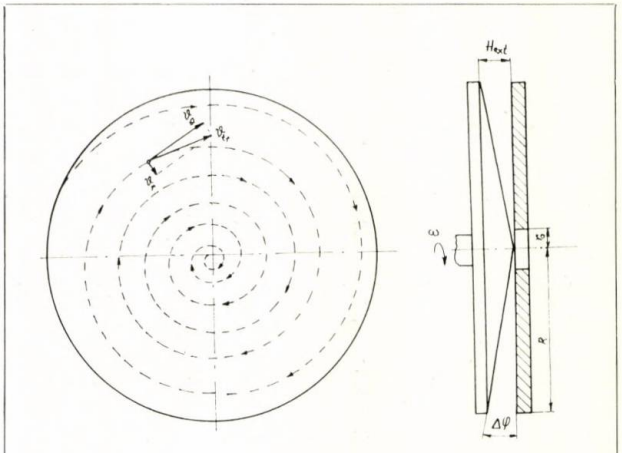


Fig. 2. Curgerea în extruderul cu disc, tip con-placă.

în care:

$$H_{med} = \frac{H_{ext}}{2} \tag{25}$$

Introducînd expresia vitezei de transport în relaţia (24), se obţine:

$$Q = H_{med} \int_{R}^{r_0} (ar^2 - br + c)^{1/2}\, dr. \tag{26}$$

Efectuînd integrala* rezultă:

$$I = \left| \sqrt{a} \left\{ \frac{1}{2} \left(r - \frac{b}{2a} \right)^2 \left[\left(r - \frac{b}{2a} \right)^2 - \frac{b^2 - 4ac}{4a^2} \right]^{1/2} - \right. \right.$$

$$- \frac{b^2 - 4ac}{8a^2} \ln \left[r - \frac{b}{2a} + \left[\left(r - \frac{b}{2a} \right)^2 - \right. \right.$$

$$\left. \left. \left. \frac{b^2 - 4ac}{4a^2} \right]^{1/2} \right\} \right|_{R}^{r_0}, \tag{27}$$

unde:

$$a = \frac{\pi^2 \alpha^2}{m^2} \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{2(\beta - \nu + 1)} \tag{28}$$

$$\frac{b}{2a} = \frac{\alpha^*}{\alpha} \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{\beta^* - \beta} R \tag{29}$$

$$\frac{b^2 - 4ac}{4a^2} = - \left[\frac{\alpha^*}{2\pi\alpha} \left(\frac{\omega}{\Delta\varphi} \right)^{\beta^* - \beta} R \right]^2 = - \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{b}{2a} \right)^2. \tag{30}$$

Dacă se înlocuiesc valorile cunoscute, pentru un caz dat, în relaţiile (28) — (30) integrala [relaţia (27)] se simplifică, iar expresia debitului poate fi scrisă sub forma:

$$Q = H_{med} [I(r_0) - I(R)], \tag{31}$$

Din relaţia (31) se constată că $Q < 0$ (deoarece $r_0 < R$). Semnul minus se datoreşte tot sensului de deplasare a materialului, în sens invers axei r. Deci, mărimea debitului obţinut se va considera în valoare absolută.

Concluzii

Relaţia finală pentru determinarea debitului [relaţia (31)] permite obţinerea acestui parametru pentru maşina de extrudere cu disc, tip con-placă.

Este o relaţie care ţine seamă de caracteristicile constructive (raza discului, raza orificiului de ieşire, fanta dintre disc şi stator), de caracteristica funcţională (turaţia) şi de caracteristicile de material (m, ν, α, α^*, β, β^*). Este singura relaţie, dintre cele cunoscute pînă în prezent, care permite calcularea directă a debitului, dacă se cunosc constantele de material din relaţiile (12), (15) şi (16). Aceste constante pot fi determinate cu ajutorul unui viscozimetru rotativ, prevăzut cu posibilitatea măsurării împingerii axiale [34, 41].

* Integrala din relaţia (26) poate fi scrisă sub forma [39, 40]

$$I = \int (ar^2 - br + c)^{1/2}\, dr = \int \left\{ a \left[\left(r - \frac{b}{2a} \right)^2 - \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{b^2 - 4ac}{4a^2} \right] \right\}^{1/2} dr = \sqrt{a} \int \left\{ \left(r - \frac{b}{2a} \right)^2 - \right.$$

$$\left. - \left[\left(\frac{b^2 - 4ac}{4a^2} \right)^{1/2} \right]^2 \right\}^{1/2} dr.$$

Se face substituţia: $v = r - \frac{b}{2a}$ şi $k = \left(\frac{b^2 - 4ac}{4a^2} \right)^{1/2}$.

Se obţine:

$$I = \int (v^2 - k^2)^{1/2}\, dr = \frac{v^2}{2} (v^2 - k^2)^{1/2} -$$

$$- \frac{k^2}{2} \ln [v + (v^2 - k^2)^{1/2}].$$

Revenind la substituţia făcută, rezultă expresia (27).

Notaţii

τ_{ij} — tensorul eforturilor unitare;
$\tau_{\theta z}$, $\tau_{\theta r}$, $\tau_{z\theta}$, τ_{zr}, $\tau_{r\theta}$, τ_{rz} — componentele de forfecare ale tensorului eforturilor unitare;
$\tau_{\theta\theta}$, τ_{zz}, τ_{rr} — componentele normale ale tensorului eforturilor unitare;
η_{ia} — viscozitatea aparentă a fluidului;
v_θ, v_z, v_r — componentele vitezei pe cele trei axe de coordonate θ, z, r.
m, ν — constante din relaţia lui Ostwald-de Waele;
$\tau_{\theta\theta} - \tau_{zz}$ — prima diferenţă a componentelor normale;
$\tau_{zz} - \tau_{rr}$ — a doua diferenţă a componentelor normale;
α, α^*, β, β^* — constante din relaţiile (15) şi (16);
$\mathfrak{R}$ — reopanta;
ω — viteza unghiulară a discului;
$\Delta\varphi$ — unghiul dintre suprafaţa rotorului conic şi a statorului;
R — raza discului;
r_o — raza orificiului de evacuare a materialului;
r — raza curentă;
v_{tr} — viteza de transport;
a, b, c — constante din relaţia (22);
Q — debitul de material;
H_{ext} — fanta dintre rotor şi stator la raza exterioară a rotorului;
I — notaţie pentru integrală, relaţia (27).

Bibliografie

1. Schenkel, G. Kunstsoff Gummi, 5, nr. 9, 1966, p. 305.
2. Renert, M., Buletinul Inst. politehnic Bucureşti., XXX, nr. 5—6, 1968, p. 105.
3. Engel, T. Kunststoffe, 53, nr. 4, 1963, p. 255.
4. Westover, R. F. SPE—J. 21, nr. 5, 1965, p. 455.
5. *** Rubber and plastics Age, 37, nr. 11, 1956, p 789.
6. Frenkel, M. Brit. Plastics, 29, nr. 2, 1956, p. 62.
7. Hermann, H. Kunststoffe, 55, nr. 11, 1965, p. 845.
8. Maxwell, B. şi Scalora, A. I. Modern Plastics, 37, oct. 1959, p. 107.
9. Morozov, V. I., Starkman, B. P. şi Rilov, E. E., Soviet plastics, nr. 4, 1963, p. 51.
10. Westover, R. F., SPE J. 18, nr. 12, 1962, p. 1 473.
11. Henry, J. E. şi Plymale, C. E. SPE J 21, nr. 4, 1965, p. 391.
12. Maxwell, B. SPE J 26, nr. 6, 1970, p. 48.
13. Prohodcenko, P. P. Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, nr. 11, 1967, p. 26.
14. Sporiaghin, E. A., Snisarenko, L. K., Pilipovskii, V. I. şi Iarţev Ia. K. Plasticeskie massî, nr. 10, 1968, p. 38.
15. Fritz, H. G. Kunststoff Technik, 7, nr. 12, 1968, p. 430.
16. Mişcenko, M. I. Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, nr. 11, 1967, p. 28.
17. Kozulin, N. A., Pecenkin, A. L., Smelov, P.E. şi Iarţev, Ia. K. Plasticeskie massî, nr. 10, 1964, p. 30.
18. Kotcerov, V. L., Lukaci, J. J., Nenno, V. N. şi Sporiaghin, E. A. Plaste Kautschuk, 19, nr. 1, 1972, p. 35.
19. Weissenberg, K. Nature, 159, nr. 3 1947, p. 310.
20. Ostapciuk, Iu. G., Iazloviţkii, M. L., Bernaţkii, V. V., Juk, N. K., Bacinskii, K. K., Kuzmin, Ia. G. Diskovie extruderî, Izd. Tehnika, Kiev, 1972, p. 84.
21. Ostapciuk, Iu. G. şi Jik, N. K. Himiceskoe i neftianoe maşinostroenie, nr. 8, 1969, p. 9.
22. Patfoort, G. A. Plastiques modernes et élastomères, 19, nr. 10, 1967, p. 115.
23. Prus, H. Plastiques modernes et élastomères, 18, nr. 7, 1966, p. 109.
24. *** Pensez Plastiques, 13, nr. 393—394, 1966, p. 25.
25. Rahmanov, V. S. Himiceskoe maşinostroenie, Izd. Tehnica, Kiev, 9, 1969, p. 28.
26. Idem, 9, 1969, p. 33.
27. Idem, 10, 1970, p. 31
28. Idem, 10, 1970, p. 38
29. Rahmanov, V. S. şi Poliviannii, A. P. Himiceskoe maşinostroenie, Izd, Tehnika, Kiev, 13, 1971, p. 35.
30. Idem, 13, 1971, p. 44.
31. Rahmanov, V. S. Himiceskoe maşinostroenie, Izd. Tehnika, Kiev, 12, 1972, p. 28.
32. Idem, 12, 1972, p. 35.
33. Şargorodskii, A. M. Plasticeskie massî, nr. 11, 1972, p. 33.
34. Lodge, A. S. Elastic Liquids, Academic Press, London-New York, 1964, p. 202, 55, 63, 212, 202.
35. Fredrickson, A. G., Principles and Aplications of Rheology, Ed. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.I., 1964, p. 208.
36. Renert, M. Calculul şi construcţia utilajului chimic, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, ed. II, II, p. 410.
37. Han, C. D. şi Yu, T. C. Rheologica Acta, 10, nr. 3, 1971, p. 398.
38. West, G. H. Rheologica Acta, 9, nr. 4, 1970, p. 554.
39. Bădescu, R. şi Maican, C. Integrale utilizate în mecanică, fizică, tehnică şi calculul lor, Ed. tehnică, Bucureşti, 1968, p. 60.
40. * * * Tabele şi formule matematice, Ed. tehnică, Bucureşti, 1954, p. 214.
41. Middleman, S. The Flow of High Polymers, Interscience Publishers, New York — London — Sydney — Toronto, 1968, p. 40.

Maria Caramlău, Gh. Moroi, Al. Duca*

Studiul reacției acidului fosfovanadomolibdenic cu verde de malachit

Metodele fotometrice utilizate pentru determinarea cantităților mici de vanadiu sînt multiple și diferite prin natura reactivilor utilizați. Astfel, au fost folosiți: derivați ai acizilor hidroxamici [1], hidroxilamine substituite [2], indicatori metalocromici (PAR, PAN, xilenoloranj etc.) [3—6], derivați trifenilmetanici (verde briliant, cristal violet etc.) [7] și diverși coloranți.

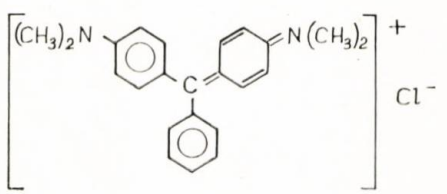
De asemenea vanadiul a fost determinat și sub formă de heteropoliacizi micști, ca acidul fosfovanadomolibdenic (I) [8, 9], prin metode directe și indirecte.

Este binecunoscută proprietatea heteropoliacizilor de a forma, cu coloranți organici cationici cu volum mare, compuși solubili în apă. H. J. Altman [10] folosind compusul dintre acidul fosfomolibdenic (II) și colorantul verde de malachit (III), a determinat anionul fosfat (între 0,01—1,2 μg PO_4^{3-}/ml).

Deoarece (I) se aseamănă în multe privințe cu (II), în prezenta lucrare s-au studiat condițiile de formare a unui compus solubil al (I) cu (III), în vederea instituirii unei metode de determinare fotometrică a cantităților mici de vanadiu.

În acest sens, s-a studiat spectrul de absorbție al verdelui malachit, al compusului (II) cu (III) și al compusului (I) cu (III) factorii care influențează reacția de formare a compusului, ca: *p*H-ul, concentrația colorantului, concentrația reactivilor de formare a (I), timpul, raportul de combinare a (I) cu (III), constanta sa de formare.

Colorantul verde de malachit este clorura de *p*-dimetilaminobenzen-*p*-chinoidindimetilamoniu-fenil metan, cu formula:



În mediu slab acid (de acid clorhidric) soluția (III) este albastră-verde, iar în mediu mai puternic acid, culoarea trece în galben deschis.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reactivi și aparatură

— *Soluția de metavanadat de amoniu.* Se dizolvă 0,3460 g metavanadat de amoniu p.a. în 500 ml apă bidistilată, se adaugă 28 ml acid clorhidric concentrat și se diluează la 1 litru, cu apă bidistilată. Din această soluție se măsoară 16,7 ml și se aduc la 500 ml, cu apă bidistilată; soluția finală conține 5 μg V/ml.

— *Soluția de fosfat.* Se dizolvă 0,2891 g KH_2PO_4 în apă bidistilată și se aduce la 1 litru. 100 ml din această soluție se diluează la 1000 ml cu apă bidistilată; soluția finală conține 0,0066 mg P/ml. Se păstrează în sticle de polietilenă.

— *Soluția* 2,6% *de paramolibdat de amoniu* (hexahidrat) în apă bidistilată. Din această soluție se prepară o soluție cu 0,13% molibdat. Se păstrează în sticle de polietilenă.

— *Soluție de alcool polivinilic.* 10 grame de alcool polivinilic se dizolvă, prin încălzire în apă bidistilată. După răcire, se filtrează și se diluează cu apă bidistilată, la 1 litru.

— *Soluția de colorant.* Se cîntăresc 0,1850 g verde de malachit p.a., se dizolvă în flacon de 1 litru cu puțină apă bidistilată, se adaugă 500 ml soluție de alcool polivinilic 1% (în calitate de coloid protector pentru compusul format) și se diluează la 1 litru, cu apă bidistilată.

— *Soluție* 0,2 *N de acid clorhidric*

— *Soluție* 1,5 *N de acid clorhidric*

*p*H-ul a fost măsurat la un *p*H-metru MV-11 cu electrod de sticlă.

Spectrul de absorbție a fost efectuat la spectrofotometrul Specord UV-VYS-Carl-Zeiss Jena, folosind cuve de 1 cm.

Avînd în vedere că soluția (III) este colorată în albastru-verde, iar compusul (II cu III) este colorat în verde [10], era de așteptat ca și compusul (I cu III) să aibă o culoare apropiată și, de aceea, pentru determinările ulterioare, absorbția s-a măsurat cu fotometrul FEK-M folosind filtrul roșu (λ = 625—750 nm).

Pentru formarea compusului (I), s-a încercat utilizarea amestecului de reactivi recomandat de Jokubiec și Boltz [9], dar, deoarece absorbanța probelor oarbe crește cu învechirea amestecului de reactivi, s-au introdus separat acidul clorhidric, fosfatul și molibdatul în concentrație corespunzătoare, astfel încît soluția finală să conțină 0,033 mg fosfor (ca fosfat) 5,2 mg paramolibdat de amoniu și 4 ml acid clorhidric 0,2 N.

Influența acidității. Deoarece formarea compusului (I) are loc în prezența unui exces de (II) și molibdat, a fost

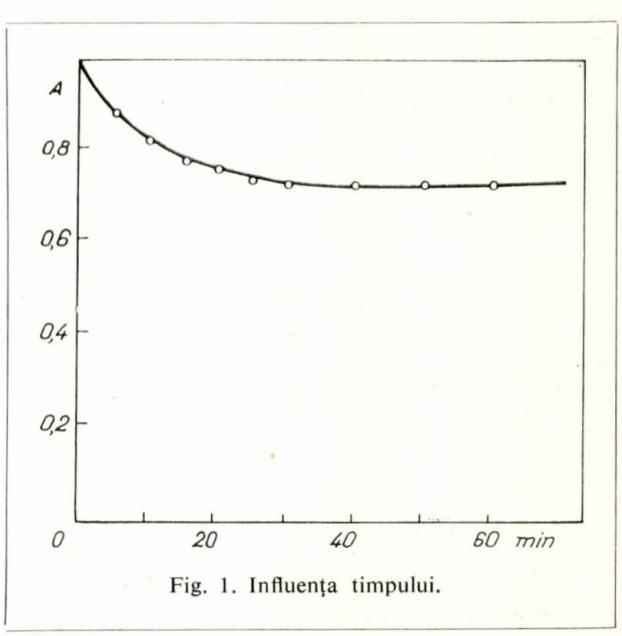


Fig. 1. Influența timpului.

* Institutul politehnic-Iași.

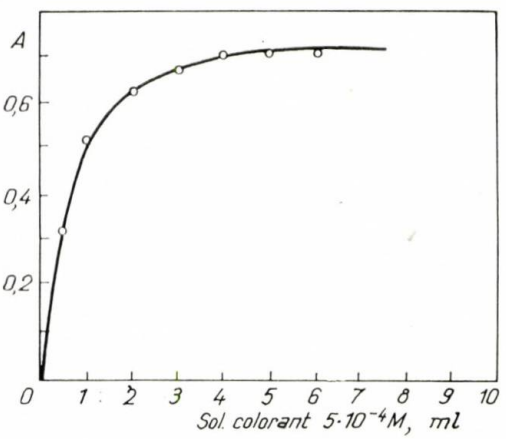


Fig. 2. Influența cantității de colorant.

necesar să se studieze influența acidității asupra formării compusului (I cu III) și *p*H-ul optim la care să se formeze numai compusul (I cu III), iar compusul (II cu III) să nu se formeze și colorantul însuși să treacă în produsul slab colorat.

*p*H-ul optim pentru formarea compusului studiat este 0,8, ceea ce revine la a introduce 8 ml soluție 1,5 N de acid clorhidric pentru un volum final de 50 ml soluție. La un *p*H mai mic, nu se formează compusul (I—III), iar la un *p*H mai mare, nu are loc descompunerea excesului de colorant și a compusului (II—III).

Influența timpului. Descompunerea compusului (II—III) și a colorantului are loc în timp, de aceea a fost necesar să se studieze timpul minim pentru descompunere.

În figura 1 este redată variația absorbanței, funcție de timp. Se constată că, după 30 de minute, absorbanța rămîne, practic, constantă. În determinările ulterioare, absorbanța soluțiilor s-a măsurat după 30 de minute de la adăugarea colorantului.

Influența cantității de colorant. Un factor important în deplasarea echilibrului reacției de formare a compusului studiat îl constituie adăugarea unui exces dintr-unul din componenți. S-a urmărit trecerea cantitativă a (I) în combinația solubilă, prin adăugarea cantităților variabile de colorant de la 0,5 ml pînă la 6 ml, pentru 50 ml soluție finală.

În figura 2 se observă că de la 4 ml soluție colorant, absorbanța rămîne, practic, constantă. În determinările ulterioare, s-au adăugat 5 ml soluție colorant.

Se menționează faptul că viteza de introducere a colorantului influențează reproductibilitatea rezultatelor. De aceea, la efectuarea determinării, trebuie introdus colorantul cu aceeași viteză ca și la trasarea graficului de calibrare.

Timpul de la introducerea acidului clorhidric 1,5 N pînă la introducerea colorantului nu trebuie să fie mai mare de 2 min. În caz contrar probabil, are loc o descompunere parțială a (I) și rezultatele obținute sînt mai mici.

Spectrul de absorbție

În figura 3 sînt redate spectrele de absorbție ale colorantului în apă, (curba 1) spectrul de absorbție a colorantului la *p*H 0,8 după 30 min de la acidulare, (curba 2), spectrul de absorbție al compusului (II cu III) (curba 3) și al (I cu III) pentru 5 μg vanadiu (curba 4).

Studiind spectrele de absorbție, se constată că soluția neutră a colorantului prezintă 2 maxime de absorbție: unul la 423 nm și unul la 605 nm, iar soluția cu *p*H 0,8, după ce stă timp de 30 min, are o absorbție foarte mică. Spectrul compusului (I cu III) are 2 maxime, la 440 nm și la 625 nm. Din spectrele compusului studiat și al colorantului, se poate aprecia că reactivul colorantul nu suferă o modificare structurală și spectrul își menține forma; spectrul compusului studiat, însă, are maximele puțin deplasate spre lungimi de undă mai mari.

S-a lucrat cu filtrul roșu de la fotometrul FEK-M, utilizînd maximul de la lungimea de undă de 625 nm, la care sensibilitatea este mai mare decît la 440 nm.

Aplicabilitatea legii Lambert-Beer

S-au efectuat probe cu conținutul în vanadiu cuprins între 0 și 5 μg în 50 ml soluție finală, în condițiile stabilite mai sus. Din figura 4 se observă că legea Lambert-Beer se aplică în domeniul 0 la 5 μg V/50 ml.

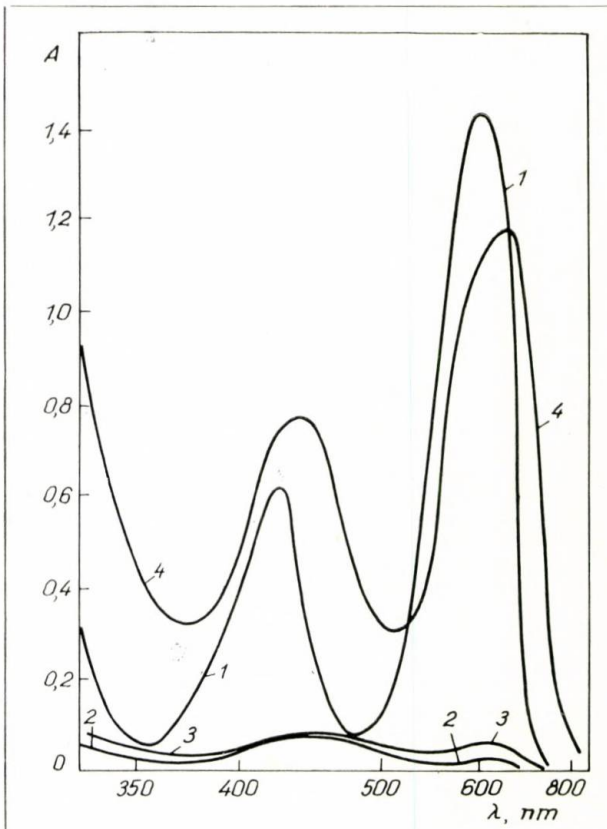


Fig. 3. Spectrele de absorbție:
1 — colorantul în mediu neutru; *2* — colorantul la *p*H = 0,8; *3* — acid fosfomolibdenic cu verde malachit; *4* — acid fosfovanadomolibdenic cu verde malachit.

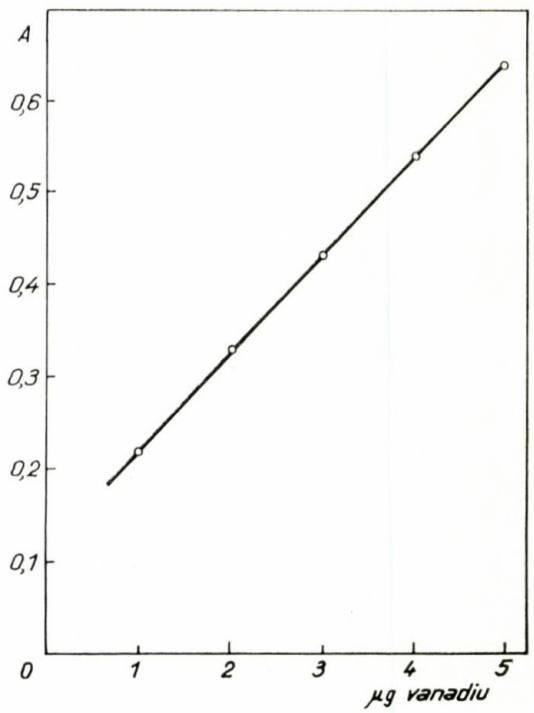


Fig. 4. Graficul de calibrare.

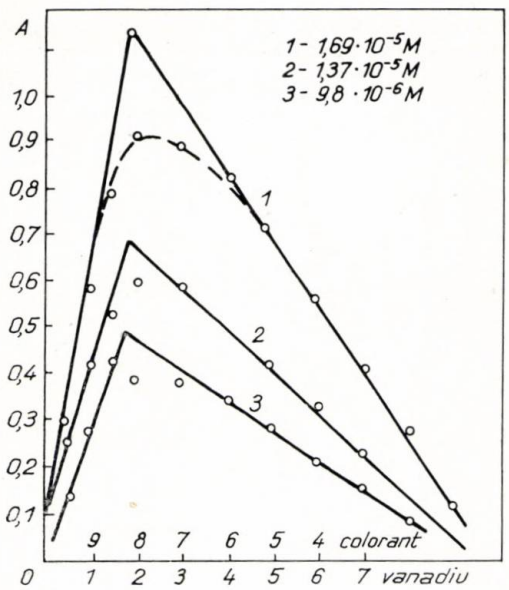


Fig. 5. Determinarea raportului de combinare: vanado-molibdenic: colorant verde malachit.

Determinările ulterioare au fost făcute pentru domeniul 0—5 μg V/50 ml. Absorbtivitatea molară a compusului (I cu III) este $4{,}7 \cdot 10^4$.

Pe baza rezultatelor, se propune o metodă fotometrică pentru determinarea vanadiului, bazată pe formarea compusului colorat (I cu III). Avantajul metodei constă în posibilitatea determinării vanadiului, alături de acidul fosfomolibdenic, nemaifiind necesară separarea acestuia prin extracție, ceea ce simplifică metoda.

Influența unor ioni străini. Din cercetările efectuate, rezultă că nu jenează următorii ioni: fierul, pînă la 5 mg, arsenul, pînă la 4 mg, fosforul, germaniul, ceriul și zirconiul, pînă la 100 μg, molibdenul, pînă la 1 mg, în plus, față de excesul existent la obținerea (I), wolframul și siliciul.

Modul de lucru

În flacoane cotate de 50 ml, se introduc 20 ml soluție care conține cantități de vanadiu cuprinse între 0 și 5 μg, se reglează *p*H-ul la 1,5—2,0 prin adăugare de acid clorhidric 0,2 N (4 ml), se adaugă 5 ml soluție fosfat cu 6,6 μg fosfor/ml și apoi, 4 ml molibdat de 0,13% și se lasă timp de 10 min pentru formarea (I), apoi se introduc 8 ml acid clorhidric 1,5 N și, în mai puțin de 2 min, 5 ml colorant și se aduce la marcă cu apă bidistilată. Se lasă 30 min și se fotometrează la FEK-M, filtrul roșu în cuve de 5 cm, față de apă sau de o probă oarbă cu reactivi ca soluții de comparație. Conținutul de vanadiu se determină după graficul de calibrare construit, folosind cantități cunoscute de vanadiu, în aceleași condiții.

Determinarea raportului de combinare

Anionul complex fiind tetravalent, iar cationul colorantului monovalent, se poate presupune că se formează un compus cu raportul de combinare (I/III) de 1:4.

Ipoteza a fost verificată prin metoda seriilor izomolare a lui J o b [11], folosind trei serii de soluții izomolare (fig. 5) cu concentrații de: $9{,}8 \cdot 10^{-6}$ M; $1{,}37 \cdot 10^{-5}$ M și $1{,}96 \cdot 10^{-5}$ M. S-a folosit modul de lucru indicat, păstrînd volumul final al soluției de 50 ml. Din curbele prezentate, se observă că absorbanța maximă corespunde la raportul 1:4 (I/III) și deci, se poate presupune că acest compus are următoarea formă:

$[PVMo_{11}O_{40}]$ [cation verde de malachit]$_4$

Tabela 1

PRELUCRAREA STATISTICĂ A REZULTATELOR, LA DETERMINAREA VANADIULUI

Nr. det.	μg V	Absorbanța	Absorbanța pt. 1 μg V	Abaterea de la medie	$(\bar{X}-X)^2 \cdot 10^6$
1	1	0,110	0,110	+0,003	9,0
2	1	0,107	0,107	0,0	0,0
3	1	0,108	0,108	+0,001	1,0
4	1	0,107	0,107	0,0	0,0
5	1	0,108	0,108	+0,001	1,0
6	1	0,109	0,109	+0,002	4,0
7	1	0,107	0,107	0,0	0,0
8	3	0,322	0,1073	+0,0003	0,09
9	3	0,325	0,1083	+0,0013	1,69
10	3	0,324	0,108	+0,001	1,0
11	3	0,327	0,109	+0,002	4,0
12	3	0,328	0,1093	+0,0023	5,3
13	3	0,326	0,1086	+0,0016	2,56
14	5	0,526	0,1052	—0,0018	3,24
15	5	0,526	0,1052	—0,0018	3,24
16	5	0,530	0,106	—0,001	1,0
17	5	0,527	0,1054	—0,0016	2,56
18	5	0,525	0,1050	—0,002	4,0
19	5	0,527	0,1054	—0,0016	2,56
20	5	0,528	0,1056	—0,0014	1,96

$\bar{X} = 0{,}107$ $\quad P = 95\%$
$S^2 = 2{,}52 \cdot 10^{-6}$ $\quad n = 20$
$S = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ $\quad t = 2{,}09$
$S_{\bar{X}} = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ $\quad t \cdot s = 3{,}3 \cdot 10^{-3}$

Constanta de formare a fost calculată [12], folosind relația:

$$K = \frac{C_K}{(C_M - C_K)(C_R - nC_K)^n} \qquad (1)$$

în care:

K este constanta de formare;
C_K — concentrația compusului format, la echilibru, moli/l;
C_M — concentrația inițială a ionului central, moli/l;
C_R — concentrația inițială a ligandului, moli/l;
n — raportul de combinare ligand: ion central.

În cazul compusului (I) cu (III), raportul de combinare, determinat prin metoda Job, este 4.

În condițiile de lucru, numai compusul format absoarbe lumina. Pentru determinarea concentrației C_K, s-au efectuat două serii de determinări, la care s-a menținut constantă C_M, și anume, $1{,}96 \cdot 10^{-6}$ moli/l. Într-o serie de determinări, C_R a fost de $7{,}85 \cdot 10^{-6}$ moli/l, astfel ca raportul $C_R:C_M$ să fie 4 și s-a măsurat absorbanța soluțiilor față de o probă oarbă cu reactivi (ΔD). S-a găsit valoarea medie 0,357. În cea de a doua serie de determinări, s-a luat $C_R \gg C_M$, și

anume, $C_R = 5 \cdot 10^{-5}$ moli/l, cînd s-a putut aproxima că întreaga cantitate de (I) s-a combinat cu (III). Măsurîndu-se absorbanța soluțiilor (ΔD_L), s-a găsit 0,465.

Deoarece la raportul $C_R : C_M = n$

$$C_R = n \cdot C_M \tag{2}$$

și ținînd cont că:

$$C_K = \frac{\Delta D}{\Delta D_L} \cdot C_M \tag{3}$$

relația (1) devine;

$$K = \frac{\dfrac{\Delta D}{\Delta D_L}}{n^n \cdot C_M^n \left(1 - \dfrac{\Delta D}{\Delta D_L}\right)^{n+1}} \tag{4}$$

Înlocuind valorile experimentale în relația (4), se obține, pentru constanta de formare, valoarea $3 \cdot 10^{23}$.

CONCLUZII

Se propune o metodă directă de determinare a vanadiului, prin formarea unei sări solubile a acidului fosfovanadomolibdenic cu colorantul verde malachit. Metoda este simplă, reproductibilă, destul de sensibilă (0,02 μg v/ml), permițînd determinarea vanadiului, alături de acid fosfomolibdenic, molibdat și alte elemente care, în alte condiții, interferă.

Bibliografie

1. Frumina N. S., Mustafin I. S., Nikurashina M. L. și Vechera M. K., Talanta, **16**, 1969, p. 138.
2. Shendrikar A. D., Talanta, **16**, 1969, p. 51.
3. Budevsky O. și Johnova L., Talanta, **12**, 1965, p. 291.
4. Pribil R., Talanta, **11**, 1964 p. 313.
5. Staten F. W. și Huffman E. W. D., Anal. chem, **31**, 1959, p. 200.
6. Agarwala B. V. și Arun K Dey, Mikrochim. Acta, **3**, 1969, p. 664.
7. Ramanonskas E. I., Bunikenc L. V., Sapragamene M. S., Shulyumene A. K. și Zhilenaite M. V., J. Anal. Him., **24**, 1969, p. 244.
8. Jakubiec, R., Boltz D. F., Anal. Chim. Acta, **43**, 1968, p. 137.
9. Jakubiec R., Boltz D. F., Anal. Chem., **2**, 1968, p. 446.
10. Altman H. J., Z. Anal. Chem., **256**, 1971, p. 274.
11. Job P., Justus Liebigs, Annd. chem., **10**, 1928, p. 113.
12. Bulatov M. I. și Kalinin I. P., Prakticeskor rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza „Himiea" Leningrad, 1972, p. 202.

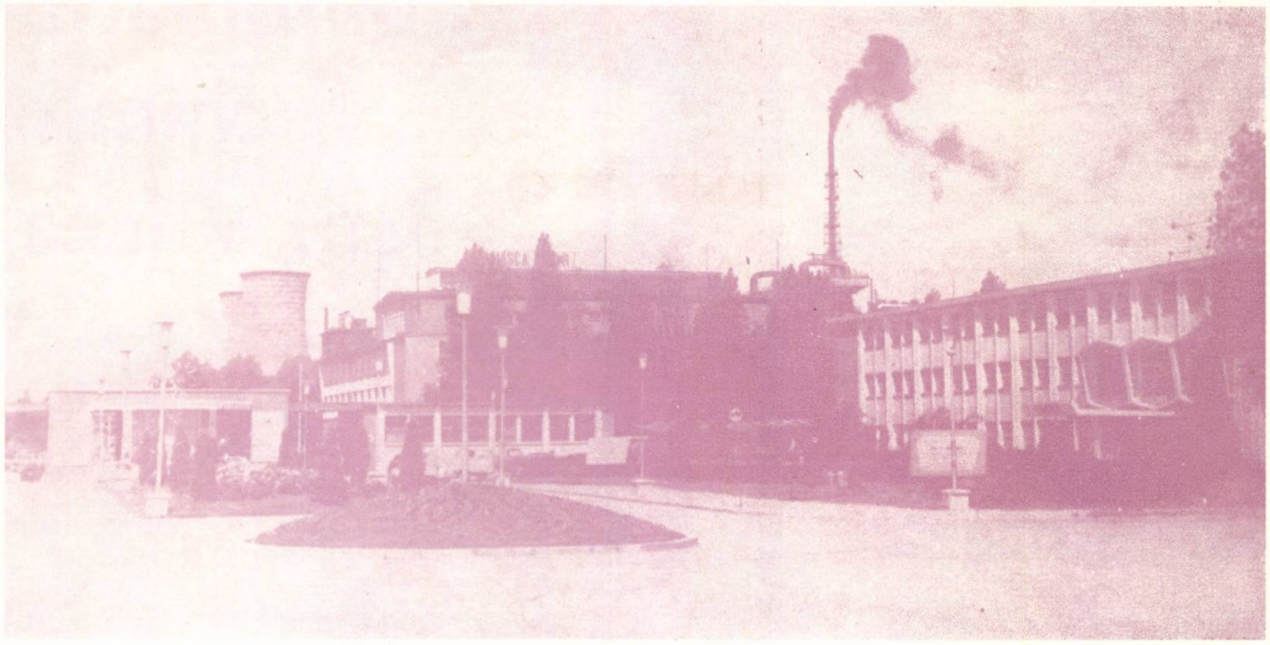
◇ ◇ ◇

Redactor șef rubrică ING. NELIA MIHĂILĂ ✧ Redactor principal D. DRODTLOFF

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Redacția: București, Calea Plevnei nr. 139, Sector VII, telefon 49.22.60. Abonamentele se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: cont 640.302—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector 7, București. Tarif lei 200 anual. Pretul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale achitate anticipat conform aprobării D.G.P. Tc nr. 137/6784/1974.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Șerban Vodă nr. 133—153, București

Index 4 4304



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE
Piatra Neamț

UNITATE CU TRADIȚIE ÎN FABRICAREA FERTILIZANȚILOR PE BAZĂ DE AZOT

livrează:

diverse sortimente de azotat de amoniu şi nitrocalcar ✦ uree cristalizată şi granulată ✦ amoniac tehnic ✦ azot lichid

AZOTATUL de amoniu și nitrocalcarul sînt îngrășăminte cu o largă utilizare în agricultură. Fiind neaglomerabile și cu un conținut variabil în azot, satisfac toate exigențele consumatorilor. Livrate sub formă de granule, aceste îngrășăminte se încorporează ușor în sol și permit o nutriție echilibrată a culturilor.

UREEA este un produs cu multiple utilizări în industria rășinilor sintetice, detergenților, medicamentelor, petrolieră, textilă și alimentară, precum și pentru medicină și cosmetică. Ureea reprezintă în același timp un îngrășământ superior, adaptabil pentru o mare diversitate de plante tehnice și cerealiere, fiind folosită și ca adaos în furajarea animalelor, pentru a stimula sinteza biochimică a proteinelor.

AMONIACUL are o inportanță deosebită atît pentru agricultură, cît și pentru industrie. Astfel amoniacul este folosit la fabricarea îngrășămintelor cu azot sau ca îngrășămînt direct, sub formă de amoniac anhidru sau de apă amoniacală, fiind considerat unul dintre principalele îngrășăminte lichide cu azot. În scopuri industriale, amoniacul are utilizări importante în obținerea explozivilor, materialelor plastice, fibrelor sintetice, sodei calcinate, ca agent de refrigerare și solvent.

AZOTUL lichid se folosește ca fluid criogenic. În această calitate cunoaște numeroase aplicații: electronică, laborator: pentru cercetare, control, analize; separarea gazelor prin distilare fracționată, producerea ceții artificiale, tratamente termice, conservarea preparatelor biologice etc.

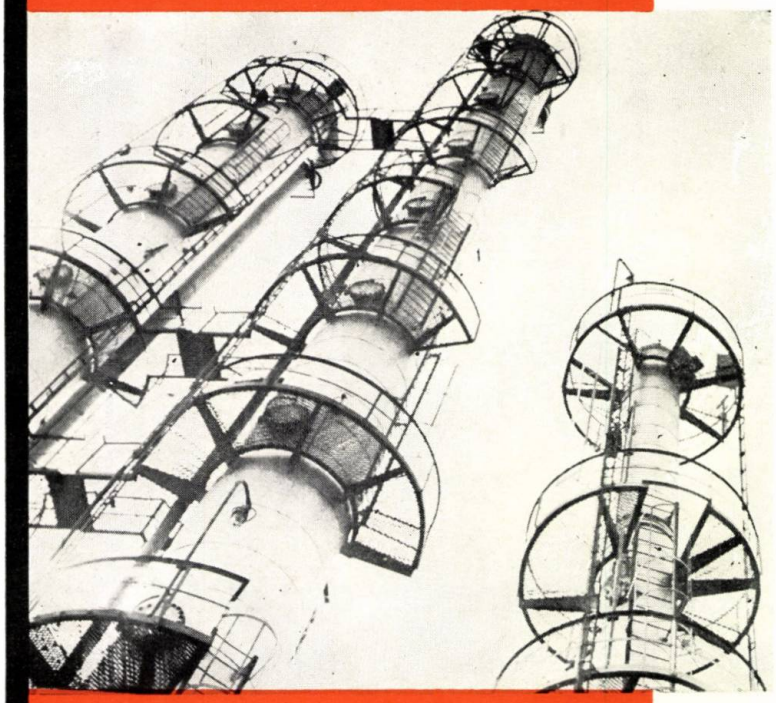
Combinatul chimic Rm. Vîlcea

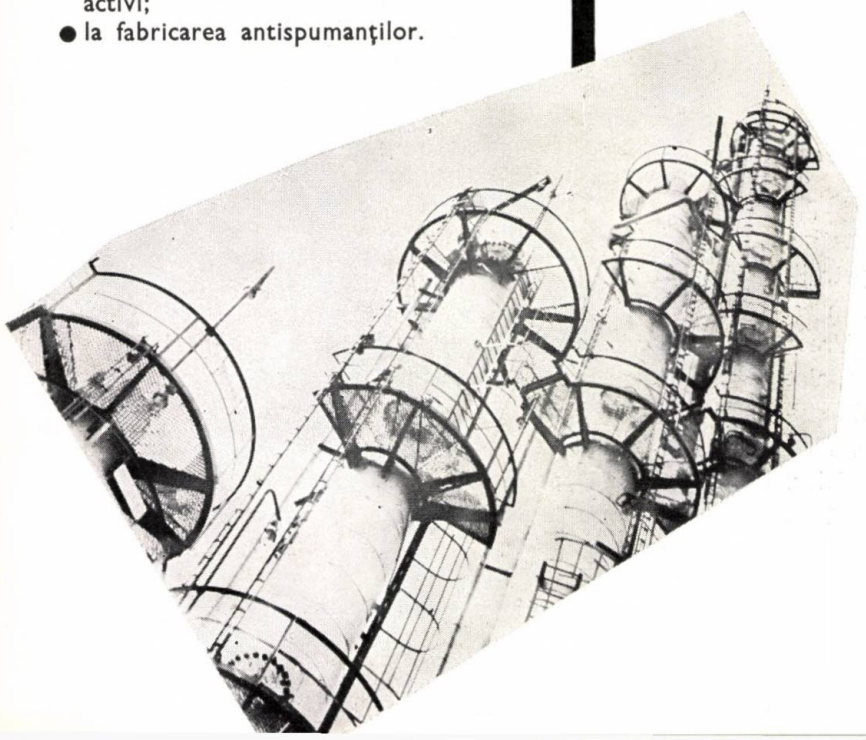
Produse de oxo—sinteză

n-Butanol
i-Butanol
Octanol (2-etilhexanol)
Aldehidă izobutirică

Produse organice de calitate superioară, cu largi întrebuinţări:

- în industria maselor plastice;
- în industria lacurilor, pe bază de nitroceluloză şi răşini alchidice;
- în industria plastifianţilor (dibutilftalat);
- ca solvent, la fabricarea pielii artificiale şi la extracţia uleiurilor, drogurilor şi parfumurilor;
- ca agent de extracţie la fabricarea antibioticelor, vitaminelor şi hormonilor;
- la fabricarea lubrifianţilor sintetici;
- la fabricarea agenţilor tensioactivi;
- la fabricarea antispumanţilor.





PRODUCĂTOR:

Centrala Industrială
de Produse Anorganice
Rîmnicu Vîlcea
Rm. Vîlcea—Jud. Vîlcea
Tel. 16.100 ✦ Telex: 018416

Solvenți organici

TETRACLORURĂ DE CARBON

- la fabricarea agenților frigorifici;
- în procese de extracții și curățire uscată;
- în procesul de obținere a staniului din reziduurile de cositorire.

PERCLORETILENĂ

- solvent de curățire și degresare a metalelor;
- agent de curățire în spălătorii chimice;
- solvent pentru lacuri și vopsele, grăsimi, uleiuri, gudroane, cauciuc.

DICLORETAN

- solvent pentru uleiuri și grăsimi;
- intermediar în industria chimică organică, în industria medicamentelor;
- solvent de degresare în fabricarea aparatelor optice.

EXPORTATOR

CHIMIMPORTEXPORT

BUCUREȘTI • ROMÂNIA

B-dul Republicii Nr. 10, Tel. 16.06.36

Telex 184—185

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE MEDICAMENTE, COLORANȚI, COSMETICE ȘI LACURI

BUCUREȘTI—ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea nr. 246 — Sectorul 4 — Telefon: 43.35.80 — Telex: 011.448

realizează prin întreprinderile specializate

ÎNTREPRINDEREA DE MEDICAMENTE — București ✦ FABRICA DE ANTIBIOTICE — Iași ✦ TERAPIA — Cluj ✦ BIOFARM — București SINTOFARM — București ✦ SINTEZA — Oradea

SUBSTANȚE FARMACEUTICE

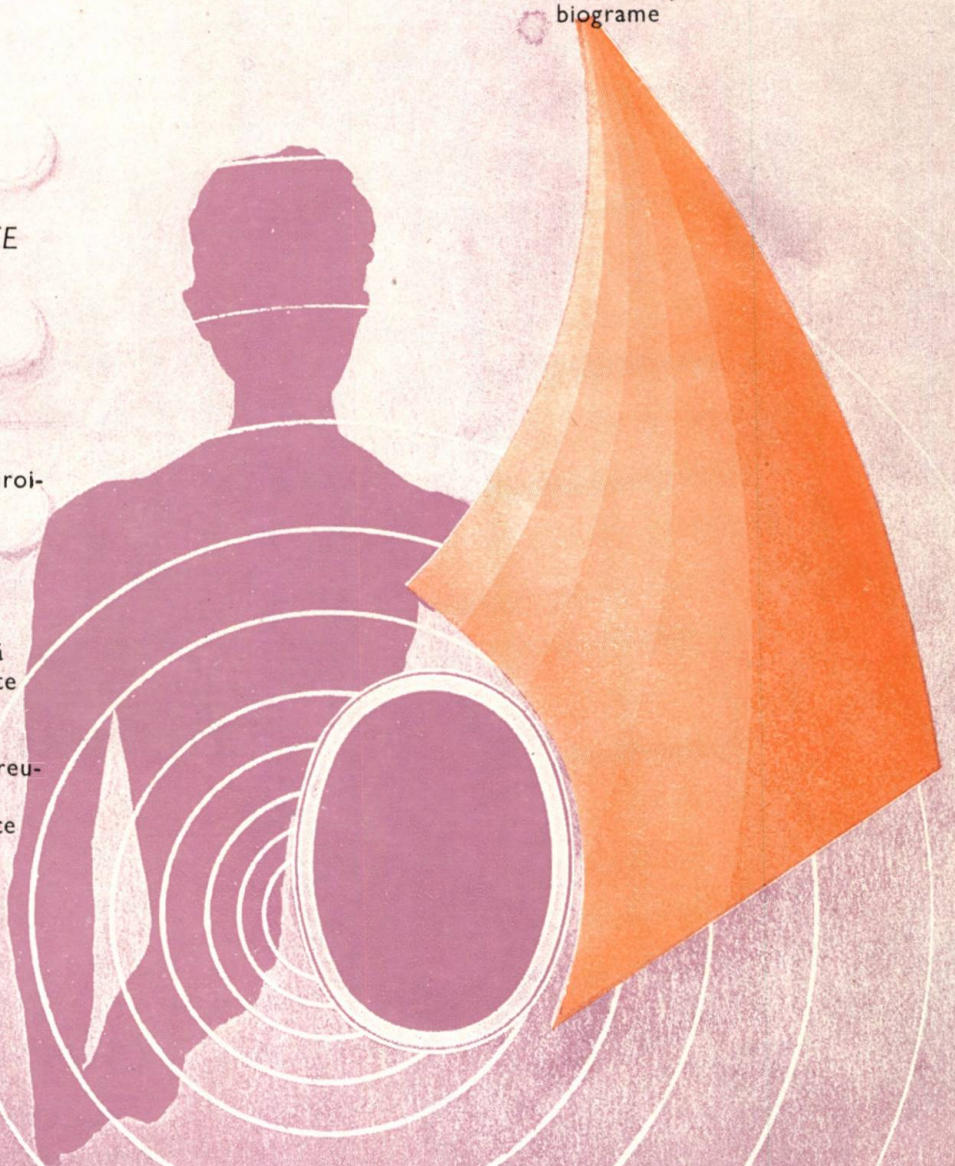
- Alcaloizi din beladonă
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Anestezice
- Antiaterosclerotice
- Antibiotice de fermentație
- Antibiotice de semisinteză
- Antidiabetice
- Glicoside digitalice
- Sulfamide bacteriostatice
- Sulfamide diuretice
- Tranchilizante
- Tuberculostatice
- Vitamine

SPECIALITĂȚI FARMACEUTICE

- Antibiotice
- Sulfamide
- Tuberculostatice
- Fungicide
- Antitricomonazice
- Antidiabetice
- Hormoni antehipofizari și tiroidieni
- Enzime
- Vitamine
- Hipocolesterolemiante
- Anorexice
- Terapie calcică și antialergică
- Tonice, trofice, reconstituante
- Antiparkinsoniene
- Tranchilizante
- Analgezice, antipiretice, antireumatice
- Parasimpaticolitice-spasmolitice
- Anestezice locale
- Antitusive
- Cardiotonice
- Antianemice
- Anticoagulante
- Diuretice
- Fermenți digestivi
- Antiseptice intestinale
- Coleretice

MEDICAMENTE ORIGINALE ROMÂNEȘTI:

- Gerovital H_3 R
- Aslavital R
- E T O R
- Folcisteină U R
- Gastrofibran R
- Pelox
- Microcomprimate pentru antibiograme



MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Produce:

◇ Apă oxigenată 35% de înaltă puritate

◇ Peroxid de lamoil 98%

◇ Peroxid de nonanoil 75% în ulei alb

◇ Peroxid de benzoil 75% cu 25% apă

◇ Peroxid de ciclohexanonă 95%

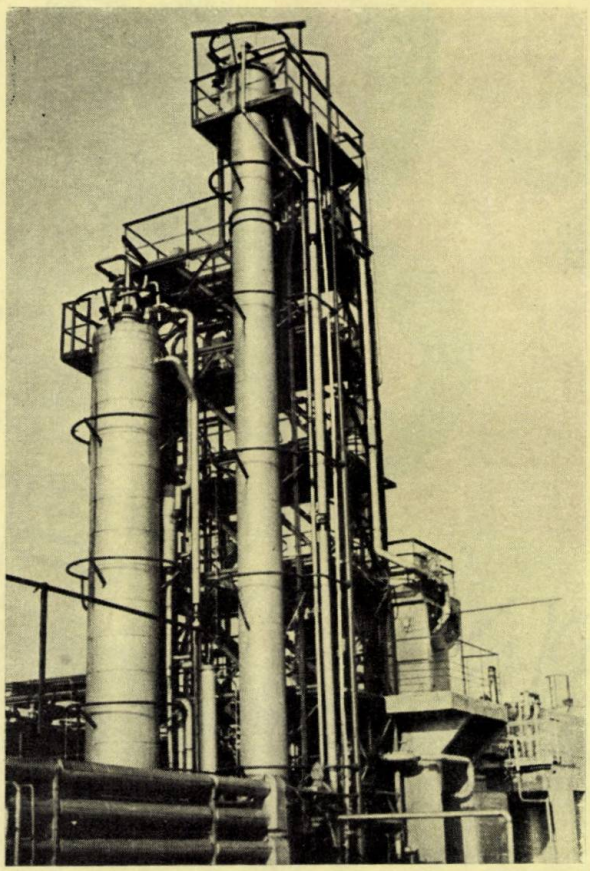
◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în acetat de butil)

◇ Peroxid de ciclohexanonă (soluție în trietil fosfat)

◇ Peroxid de di-t-butil 97%

◇ Perbenzoat de t-butil 95%

◇ Peroxid de uree



Daction cs (cationit puternic acid)

Dactionat$_4$ (Anionit puternic bazic)

◇ Acid fluorhidric tehnic 38—40

◇ Acid fluorhidric p.a. 38—40%

◇ Acid fluorhidric pentru uz electronic (de înaltă puritate) 48—50%

◇ Lifrom super

◇ Antigel (lichid de răcire pentru autovehicule avînd punctul de congelare la —40 °C)

◇ Solvid (etil celosolv — solvent în industria lacurilor și vopselelor)

INTREPRINDEREA CHIMICĂ DUDEȘTI

Bd. Ion Șulea 246 — Sector IV
București

Telefon: 43.10.09 — Telex 011—448

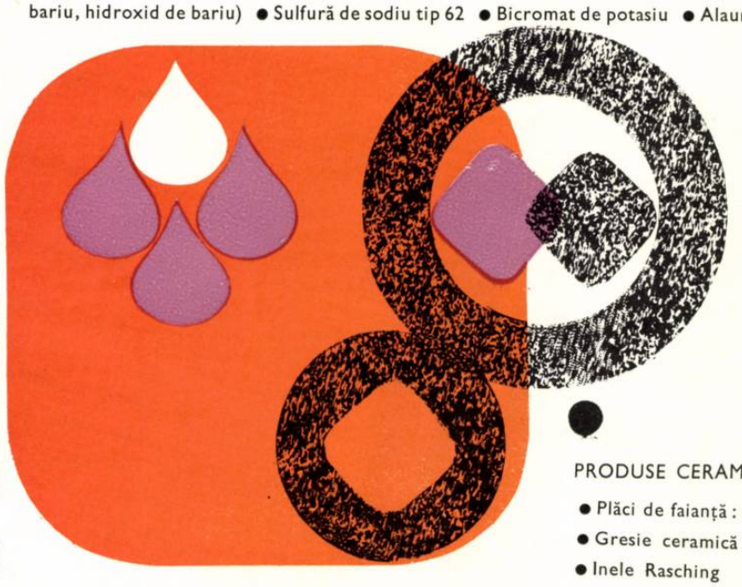
COMBINATUL CHIMIC TÎRNĂVENI

TÎRNĂVENI TÎRNĂVENI TÎRNĂVENI

PRODUCE:

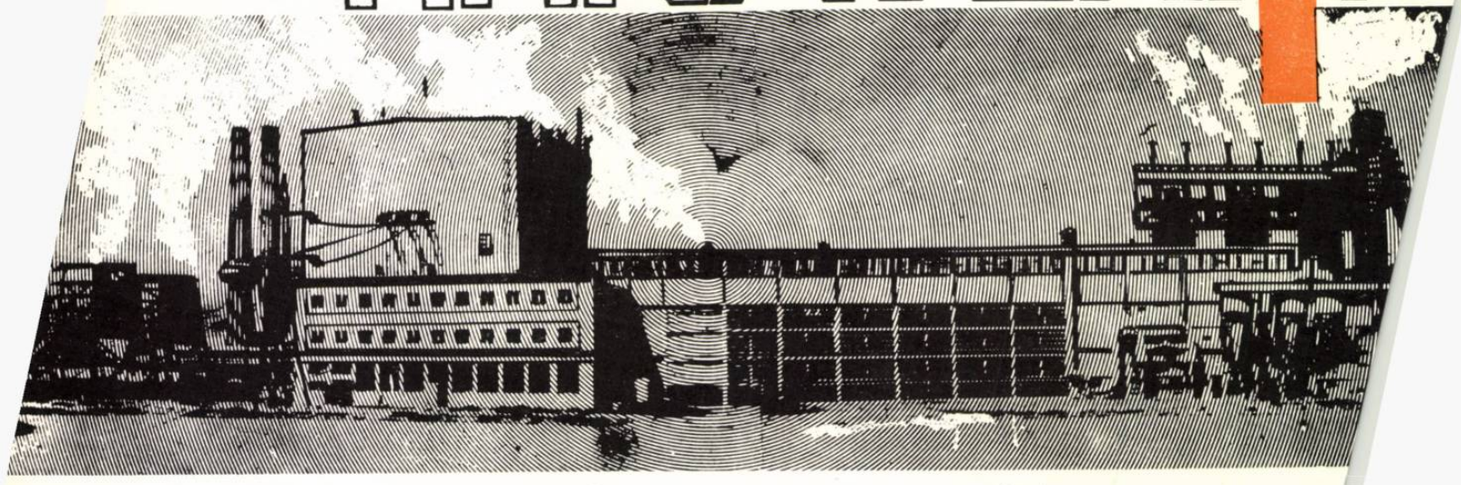
PRODUSE CHIMICE

- Carbură de calciu (carbid)
- Bicromat de sodiu
- Sulfat de aluminiu
- Oxid de zinc cal. I și II
- Săruri de bariu (carbonat de bariu, sulfat de bariu tehnic și medical, clorură de bariu, azotat de bariu, hidroxid de bariu)
- Sulfură de sodiu tip 62
- Bicromat de potasiu
- Alaun de crom-potasiu



PRODUSE CERAMICE

- Plăci de faianță: albe și colorate
- Gresie ceramică antiacidă
- Inele Rasching

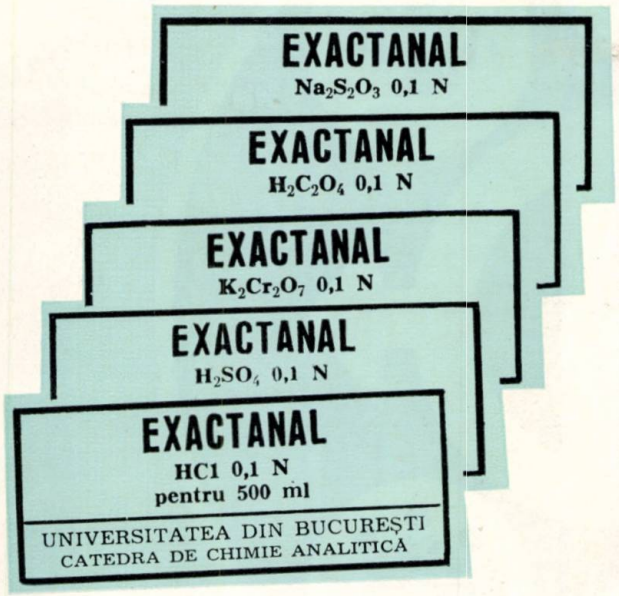


- Produse din gresie ceramică antiacidă combinată cu metal (pompe ceramice tip PCN și PCN—S, piese de legătură, etc.)
- Cărămizi antiacide
- Articole speciale

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE PRODUSE ANORGANICE

UNIVERSITATEA DIN BUCUREŞTI

CATEDRA DE CHIMIE ANALITICĂ



PRODUCE PENTRU LABORATOARELE DE CHIMIE:

- Tampoane etalon

  $pH = 4{,}12$

  $pH = 9{,}18$

- Exactanale

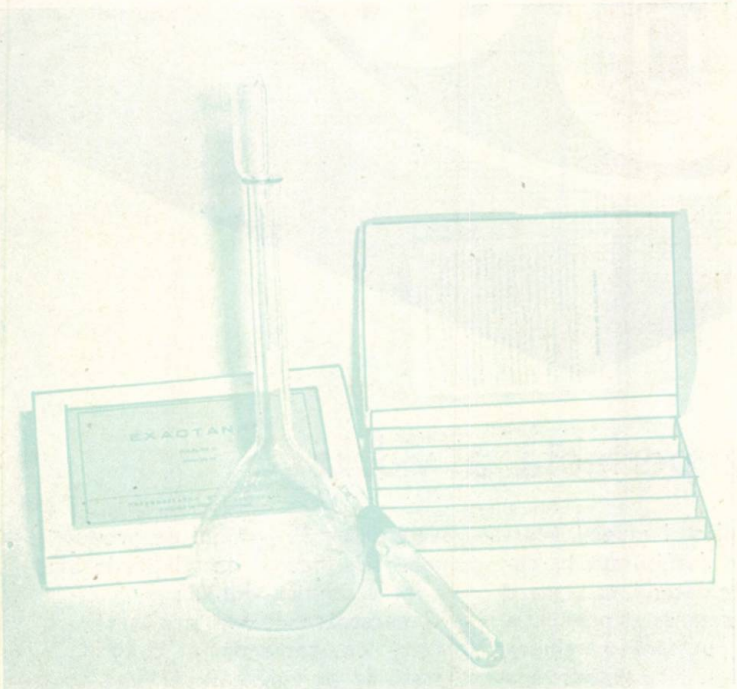
  HCl 0,1 N

  H_2SO_4 0,1 N

  $H_2C_2O_4$ 9,01 N

  $K_2Cr_2O_7$ 0,01 N

  $Na_2S_2O_3$ 0,1 N

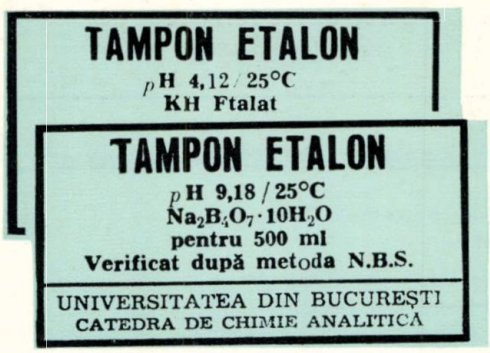


- Aparate pentru perforat exactanale

Tampoanele etalon sînt verificate după metoda N.B.S. şi constituie standarde pentru etalonarea *p*H-metrelor.

Exactanalele conţin în fiole soluţii concentrate titrate sau substanţe etalon exact cîntărite, de înaltă puritate, pentru 500 cm^3 soluţie cu $F = 1{,}0000$.

Aparatele pentru perforat exactanale sînt realizate din sticlă rezistentă şi folosesc la trecerea cantitativă a conţinutului fiolelor în balonul cotat.



COMENZI ŞI INFORMAŢII SUPLIMENTARE LA:

Catedra de chimie analitică,
Facultatea de chimie
Spl. Independenţei 89, Sector 6,
Bucureşti. Telefon 130960.

O tehnică perfectă a vidului

VEB
Hochvakuum
Dresden,
întreprindere
industrială
științifică

Acesta este rezultatul muncii noastre de cercetare desfășurată în decurs de mai multe decenii, ca urmare a faptului că cercetarea și producția sînt de neconceput fără o tehnică modernă a vidului. Firma noastră a conceput sisteme variate de instalații universale de congelare și de vaporizare. Programul de producție mai cuprinde și instalații de bază pentru tehnica vidului:
Generatoare de vid, armături, aparataj de comandă și control, și stații de pompare. Experiența noastră satisface orice cerință.
Cereți oferte detaliate

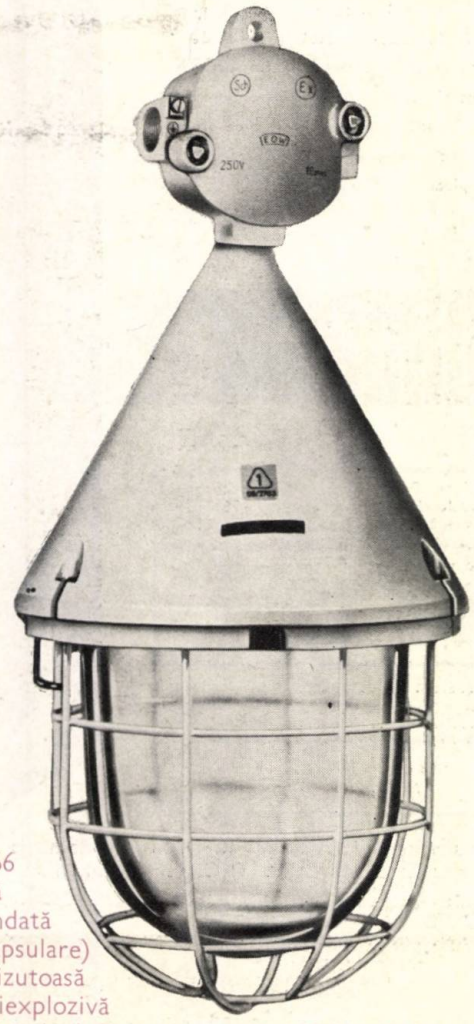
Informații de export se pot obține prin:
Ambasada RDG din RSR
Secția de politică a comerțului
TKB Invest Export
BUCUREȘTI 59,
Str. Compozitorilor 30, Sc. A

Exportator:
INVEST EXPORT

Volkseigener Aussenhandelsbetrieb
108 — BERLIN
Johannes — Dieckmann — Str. 7/9
Republica Democrată Germană

PUBLICOM

EOW



0401.66
Lampă
suspendată
(cu capsulare)
antigrizutoasă
și antiexplozivă
cu doză de legătură centrală 150 W/220 V

Exportator:

HEIM ELECTRIC

EXPORT – IMPORT

Volkseigener Aussenhandelsbetrieb der DDR
Intreprindere de stat pentru comerț exterior
102 Berlin, Alexanderplatz 6 – RD Germană

Programul de livrare EOW cuprinde:

- Corpuri de iluminat cu tub fluorescent (antiexplozive)
- Corpuri de iluminat cu incandescență (antiexplozive)
- Lămpi de mercur de înaltă presiune (antiexplozive)
- Întrerupătoare (antiexplozive)
- Conectoare (antiexplozive)
- Doze de variație și accesorii (antiexplozive)

Importator:

ICE Romchim—București
ICE Electronum, București

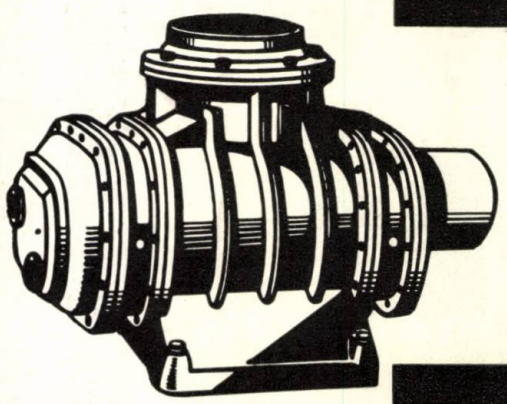
EX

PUBLICOM

POMPE DE VID
DIN R. D. GERMANĂ

cu pistoane profilate (tip Roots) şi cu sertar rotativ, pentru procese de uscare în industria chimică, procese de uscare şi impregnare în industria electrotehnică, tratare în vid a topiturilor de metal, aspiraţia de gaze, amestecuri de gaze în metalurgie, şi pentru toate procesele de vid din domeniul tehnicii fine. Randament ridicat, gabarit redus, securitate de exploatare mare.

VEB KOMBINAT
PUMPEN UND
VERDICHTER
402 HALLE/SALLE
IV TURMSTRASSE 94—96
R.D. GERMANĂ



Exportator:
Technocommerz GmbH
108 Berlin-Johannes-Dieckmann
Strasse 11—13
Republica Democrată Germană

CUPON VEB Kombinat Pumpen und Verdichter
402 Halle/Saale IV Turmstrasse 94—96
R. D. Germană

Bitte senden Sie kostenlos und unverbindlich weitere Informationen über Vakkuumpumpen.

Firma .....

Adresa .....

z.Hdn. .....

Secţia de politică a comerţului Ambasada R. D. G. din România
T K B Technocommerz GmbH BUCUREŞTI Calea Dorobanţilor, nr. 14

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie Téléphone: 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM, Bucarest

RÉCLAME

✧ *Moderne* ✧ *Frappante* ✧ *Efficiente*

adresée au marché roumain en pliene évolution

CHIMIMPORTEXPORT

CHIMIMPORTEXPORT

BUCAREST - ROUMANIE

ENTREPRISE D'ÉTAT POUR LE COMMERCE EXTÉRIEUR EXPORT ET IMPORT DE PRODUITS CHIMIQUES

SUBSTANCES INORGANIQUES

SOUDE CAUSTIQUE (HYDROXIDE DE SODIUM)
SOUDE CALCINÉE (CARBONATE DE SOUDE) LÉGÈRE ET DENSE
BICARBONATE DE SODIUM (PHARMACEUTIQUE ET ALIMENTAIRE)
SILICATE DE SODIUM
SULFATE D'ALUMINIUM
CARBURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
CHLORE LIQUIDE
ACIDE CHLORHYDRIQUE
CHLORURE D'ALUMINIUM (ANHYDRE)
CARBONATE DE MAGNÉSIUM (LÉGER)

INTERMEDIAIRES ET SOLVANTS ORGANIQUES

ACÉTONE
ACRYLONITRILE
PHÉNOL
ACÉTONITRILE
TRICHLOROÉTHYLÈNE
PERCHLORÉTHYLÈNE (TETRACHLORO-ÉTHYLÈNE)
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
ISOBUTANOL (ALCOOL ISOBUTYLIQUE)
OCTANOL (2-ÉTHYL-HEXANOL)
ALCOOLS GRAS SYNTHÉTIQUES, FRACTIONS: C_7-C_9, $C_{12}-C_{14}$ ET $C_{15}-C_{18}$
ANHYDRIDE MALÉIQUE

ALCOYLEAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
MONOISOPROPYLAMINE

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUE

MATIÉRES PLASTIQUES ET RÉSINES SYNTHÉTIQUES

Chlorure de polyvinyle poudre (types de suspension et d'emulsion)
Polyéthylène — types de haute et de basse pression
Copolymères ethylène-acétate de vinile
Polystyrène standard et antichoc

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE, TYPE BUTADIÈNE STYRENIQUE

CAROM® 1500 (SBR 1500) CAROM® 1502 (SBR 1502) CAROM® 1712 (SBR 1712)

NOIR DE CARBONE

CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300® (SRF 1)
REBONEX® H (HAF)
REBONEX® HS (HAF HS)
REBONEX® I (ISAF)
REBONEX® IH (ISAF HS)

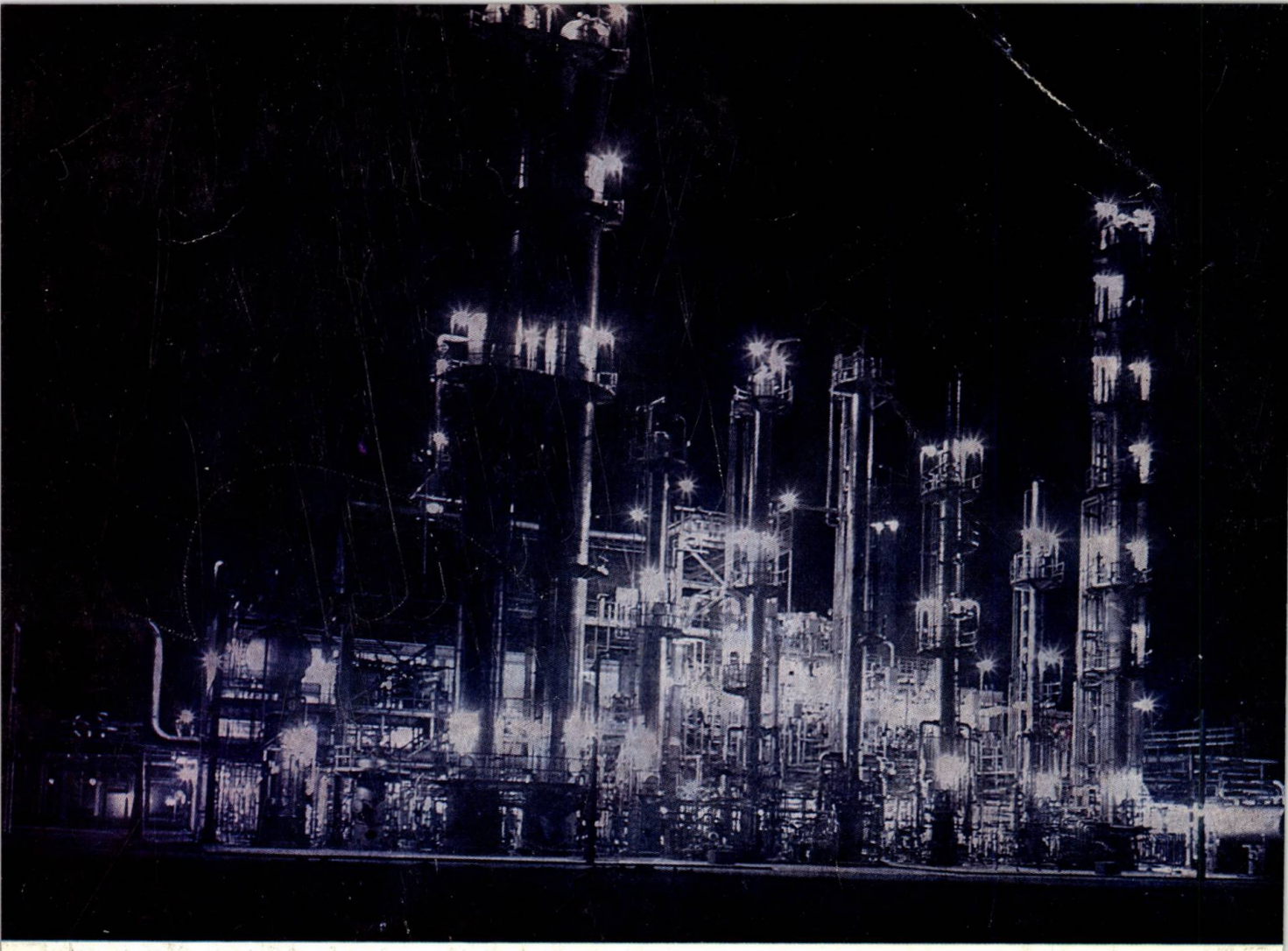
PRODUITS ANTIPARASITAIRES

Dichlorodiphényltrichloroéthane technique (pour formuler des insecticides)
Hexachlorocyclohexane technique (pour formuler des insecticides)
Fongicide à base de chlorure d'éthylmercure (pour le traitement des semences)
Herbicide à base de dichloro-2,4-phenoxyacétate de sodium

ADDITIFS BIOSTIMULATEUR POUR LA NOURRITURE DES ANIMAUX

Chlorure de choline — 70% solution aqueuse

CHIMIMPORTEXPORT
BUCAREST—ROUMANIE
10, Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone 16 06 36
Télex 011184 et 011185
Telegrames
CHIMIMPORTEXPORT



1974 AUG 05

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE RAFINĂRII ȘI PETROCHIMIE — PLOIEȘTI

prin unitățile sale: Combinatul petrochimic Borzești, Combinatul petrochimic Brazi, Combinatul petrochimic Teleajen și rafinăriile: Ploiești, Cîmpina, Brașov, Dărmănești, Crișana

PRODUCE:

- Propilenă pentru:
  - polimerizare;
  - sinteze organice.
- Butadienă
- Etileni glicoli
- Anhidridă ftalică și maleică.
- Dimetiltereftalat.
- Fenol și acetonă.
- Clorură de colină.
- Polietilenă pentru:
  - film;
  - injecție;
  - corpuri suflate;
  - uz general.
- Policlorură de vinil
- Cauciuc sintetic CAROM
- Polistiren și copolimer.
- Alcooli grași.
- Insecticide și fungicide.
- Acrilonitril.
- Cianură de sodiu.
- Cloroform tehnic.
- Derivați cloruraţi ai etanului și benzenului.
- Acid clorhidric tehnic.
- Hipoclorit de sodiu.
- Sodă caustică
- Hidrocarburi aromatice: (benzen, toluen și derivați ai xilenului)
- Benzină auto cu cifra octanică:
  - CO/R 90
  - CO/R 98
- Combustibil pentru turbocompresoare.
- Cocs de petrol.
- Negru de fum.
- Uleiuri pentru:
  - motoare auto;
  - locomotive Diesel.